

FLAME RETARDANT FOR STYRENE RESIN AND RESIN COMPOSITION COMPRISING THE SAME

Patent number: WO9627637

Publication date: 1996-09-12

Inventor: NISHIHARA HAJIME [JP]; TANJI SUSUMU [JP]

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND [JP]; NISHIHARA HAJIME [JP]; TANJI SUSUMU [JP]

Classification:

- international: C08K5/523; C08L25/02; C08J3/22; C09K21/00

- european: C08J3/22L25; C08J3/22L71; C08K5/523; C09K21/12

Application number: WO1995JP02368 19951120

Priority number(s): JP19950043769 19950303

Also published as:

 EP0813571 (A1)

 US6093760 (A1)

Cited documents:

 US3876298

 EP0640655

 EP0007460

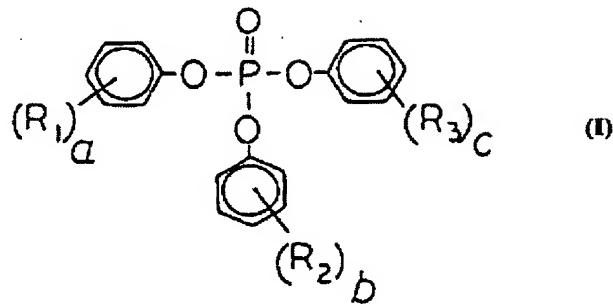
 EP0374716

 EP0374961

[more >>](#)

Abstract of WO9627637

A low volatility flame retardant for a styrene resin comprising an aromatic phosphate represented by formula (I) wherein $\langle u \rangle a$, $\langle u \rangle b$, and $\langle u \rangle c$ each independently represent an integer of from 1 to 3; and R1, R2, and R3 each independently represent a hydrogen atom or a halogen-free alkyl group having from 1 to 30 carbon atoms, which is not an isopropyl group, the total number of carbon atoms in the substituents represented by R1, R2 and R3 being from 12 to 25 on an average in one molecule of said aromatic phosphate, provided that when said flame retardant comprises a plurality of aromatic phosphates having different substituents, the total number of carbon atoms in the substituents R1, R2 and R3 of said flame retardant is represented by a number average in the whole of said flame retardant, which is the sum of the products of the weight fraction of respective aromatic phosphate and the total number of carbon atoms in the substituents in respective aromatic phosphate.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-501348

(43)公表日 平成11年(1999)2月2日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 K 5/523
C 08 J 3/22
C 08 L 25/00
51/04
69/00

識別記号

C E T

F I
C 08 K 5/523
C 08 J 3/22
C 08 L 25/00
51/04
69/00

C E T

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全122頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-526757
(86) (22)出願日 平成7年(1995)11月20日
(85)翻訳文提出日 平成9年(1997)9月3日
(86)国際出願番号 PCT/JP95/02368
(87)国際公開番号 WO96/27637
(87)国際公開日 平成8年(1996)9月12日
(31)優先権主張番号 7/43769
(32)優先日 1995年3月3日
(33)優先権主張国 日本国 (JP)
(81)指定国 E P (DE, GB, NL), CN, JP, KR, US

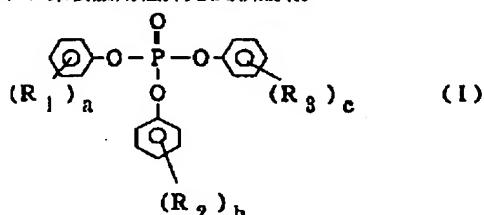
(71)出願人 旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72)発明者 西原一
神奈川県横浜市磯子区森が丘1-25-8
(72)発明者 丹治進
神奈川県川崎市中原区上小田中181-325
(74)代理人 弁理士 小松秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】スチレン系樹脂用難燃剤およびそれを含む樹脂組成物

(57)【要約】

下記式(I)で表わされる芳香族リン酸エステルを含む
スチレン系樹脂用低揮発性難燃剤。

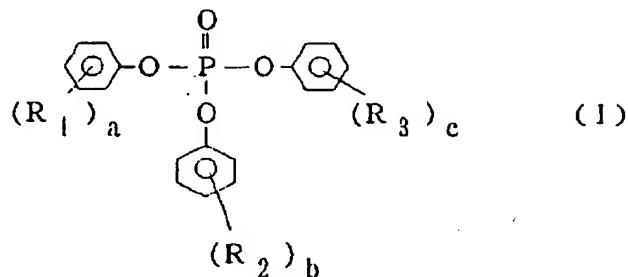
芳香族リン酸エステルの置換基の炭素原子数の合計との
積の和である。



式中、a、b、cはそれぞれ独立して、1から3の整数；R₁、R₂、R₃はそれぞれ独立して水素原子、またはハロゲンを含まず、イソプロピル基ではなく1から3の炭素原子を有するアルキル基を示し、R₁、R₂、R₃により表わされる置換基の炭素原子数の合計が該芳香族リン酸エステルの1分子の平均で12から25であり、上記難燃剤が異なる置換基を有する複数の芳香族リン酸エステルを含む場合には、該難燃剤の置換基R₁、R₂、R₃の炭素原子数の合計は難燃剤全体の数平均で表わされ、各芳香族リン酸エステルの重量分率と各

【特許請求の範囲】

1. 下記式 (I) により表わされる芳香族リン酸エステル単量体を含む低揮発性難燃剤。



式中、a、b、cはそれぞれ独立して1から3の整数を示し、R₁、R₂、R₃はそれぞれ独立して水素原子またはハロゲンを含まず、イソプロピル基ではない1から30の炭素原子を有するアルキル基を示し、R₁、R₂、R₃により表わされる置換基の炭素原子の合計数が該芳香族リン酸エステルの1分子の平均で12から25であり、上記難燃剤が異なった置換基を有する複数の芳香族リン酸エステルを含む場合には、難燃剤の置換基R₁、R₂、R₃の炭素原子数の合計は難燃剤全体の数平均で表わされ、各芳香族リン酸エステルの重量分率と各芳香族リン酸エステルの置換基の炭素原子数の合計との積の和である。

2. 置換基 R₁、R₂、R₃の炭素原子数の合計が 14 から 22 である請求の範囲
1 記載の難燃剤。

3. 置換基 R₁、R₂、R₃の炭素原子数の合計が 16 から 20 である請求の範囲
1 記載の難燃剤。

4. 難燃剤がノニルフェニルジフェニルfosfate、ビス（ノニルフェニル）フェニルfosfate、およびトリス（ノニルフェニル）fosfateからなる請求の範囲1記載の難燃剤。

5. 置換基 R₁、R₂、R₃の炭素原子数の合計が 16 から 20 である請求の範囲
4 記載の難燃剤。

6. 置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 の炭素原子数の合計が 12 未満の芳香族リン酸エステルの含量が 20 重量 % 以下である請求の範囲 1～5 のいずれか一つに記載の難燃

剤。

7. J I S - K 6 7 5 1 で規定する酸価が 1 m g K O H / g 以下および／またはアルキルフェノール含量が 1 重量% 以下である請求の範囲 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の難燃剤。

8. アルミニウム、マグネシウム、ナトリウムおよびアンチモンの合計含量が 1 , 0 0 0 重量 p p m 以下である請求の範囲 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の難燃剤。

9. さらにヒンダードフェノール酸化防止剤を 1 から 1 , 0 0 0 重量 p p m 含む請求の範囲 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の難燃剤。

10. 滴下型である請求の範囲 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の難燃剤。

11. スチレン系樹脂 1 0 0 重量部と請求の範囲 1 ~ 1 0 のいずれか一つに記載の難燃剤 1 ~ 5 0 重量部を含む樹脂組成物。

12. スチレン系樹脂 1 0 0 重量部と前記難燃剤 1 ~ 2 0 重量部を含む請求の範囲 1 1 記載の樹脂組成物。

13. スチレン系樹脂 1 0 0 重量部と前記難燃剤 3 ~ 8 重量部を含む請求の範囲 1 2 に記載の樹脂組成物。

14. さらにポリフェニレンエーテルおよび／または芳香族ポリカーボネートをスチレン系樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 5 0 0 重量部含む請求の範囲 1 1 ~ 1 3 のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

15. さらにポリフェニレンエーテルをスチレン系樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 4 0 重量部含む請求の範囲 1 1 ~ 1 3 のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

16. ポリフェニレンエーテルの量がスチレン系樹脂 1 0 0 重量部に対して 3 ~ 8 重量部である請求の範囲 1 5 に記載の樹脂組成物。

17. さらにポリオルガノシロキサンをスチレン系樹脂 1 0 0 重量部あたり 0 . 0 1 から 1 0 重量部含む請求の範囲 1 1 ~ 1 6 のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

18. ポリオルガノシロキサンがポリジメチルシロキサンである請求の範囲 1 7 に記載の樹脂組成物。

19. スチレン系樹脂の還元粘度が0.4から0.6dl/gである請求の範囲

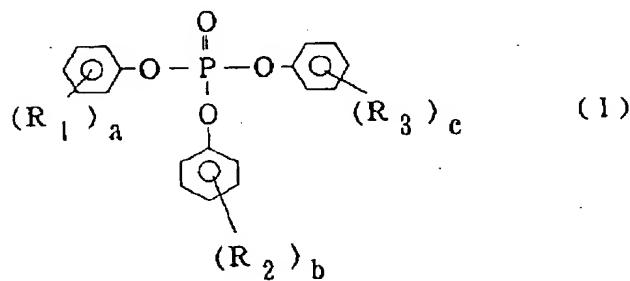
11～18のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

20. さらに還元粘度 η_{sp}/C が0.3から0.6dl/gのポリフェニレンエーテルを含む請求の範囲14～19のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

21. スチレン系樹脂が重量平均粒径0.1から0.9μmの小粒径ゴムと重量平均粒子径1.0から3.0μmの大粒径ゴムを含むゴム変性スチレン系樹脂である請求の範囲11～20のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

22. スチレン系樹脂100重量部と、下記(1)、(2)からなる群から選ばれた難燃剤3から30重量部を含み、かつ残留する芳香族ビニル単量体および芳香族ビニル単量体の2量体と3量体の合計含量が1重量%以下である難燃性樹脂組成物。

(1) 下記式(I)で表わされる芳香族リン酸エステル



式中、a、b、cはそれぞれ独立して1から3の整数を表わし、R₁、R₂、R₃の少なくとも1個はイソプロピル基またはアリール基を表わし、他のR₁、R₂、R₃はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子1から30のハロゲンを含まない、かつイソプロピル基でないアルキル基を表し、R₁、R₂、R₃で表わされる置換基の炭素原子の数の合計が芳香族リン酸エステルの1分子の平均で12から25であり、難燃剤が異なる置換基を有する複数の芳香族リン酸エステルを含む場合には、難燃剤の置換基R₁、R₂、R₃の炭素原子数の合計が難燃剤の全體の数平均で表わされる、各芳香族リン酸エステルの重量分率と各芳香族リン酸エステルの置換基の炭素原子数の合計との積の和である。

(2) トリス(ノニルフェニル)フォスフェート

23. さらにポリフェニレンエーテルをスチレン系樹脂100重量部に対して1から10重量部含む請求の範囲22に記載の難燃性樹脂組成物。

24. スチレン系樹脂が還元粘度 η_{sp}/C 0.4から0.6であり、ポリフェニレンエーテルが還元粘度 η_{sp}/C 0.3から0.6である請求の範囲23に記載の難燃性樹脂組成物。

25. R_1 、 R_2 、 R_3 で表わされるアリール基がフェニル基、ベンジル基、クミル基からなる群から選ばれる請求の範囲22～24のいずれか一つに記載の難燃性樹脂組成物。

26. 滴下型難燃性樹脂組成物である請求の範囲11～25のいずれか一つに記載の難燃性樹脂組成物。

27. 請求項14～21および23～26のいずれか一つに記載の樹脂組成物の製造方法であって、スチレン系樹脂を二つのバッチに分割し、該スチレン系樹脂の二つのバッチの一つと50重量%以上のポリフェニレンエーテル(第一の樹脂組成物基準)とを含む第一の樹脂組成物を調製し、該第一の樹脂組成物を2軸押出機の前段で温度250～350℃で溶融し、該第一の樹脂組成物と上記スチレン系樹脂の二つのバッチのうち他のバッチと請求の範囲23～25に記載の難燃剤とからなる第二の樹脂組成物とを前記2軸押出機の後段で温度200～300℃で溶融混練することからなる前記製造方法。

28. 2軸押出機がシリンダー内径D、スクリュー長さLとしてL/D比20から50であり、前記2軸押出機の先端部から異なる距離に配設されたメインフィード開口部とサイドフィード開口部を含む複数のフィード開口部を有し、ニーディング部を前記複数のフィード開口部の間および前記2軸押出機の先端部と該先端部に最も近いフィード開口部との間に備え、該ニーディング部がそれぞれ3Dから10Dの長さを有する請求の範囲27に記載の製造方法。

29. 請求の範囲14～21および23～26のいずれか一つに記載の樹脂組成物の製造方法であって、ポリフェニレンエーテルと請求の範囲1～10のいずれか一つに記載の難燃剤または請求の範囲23～25のいずれか一つに用いた難燃

剤からなる樹脂組成物を含むマスターバッチを調製するか、あるいは該樹脂組成物とスチレン系樹脂および／またはゴム変性スチレン系樹脂を含むマスターバッチを調製し、該マスターバッチに請求の範囲14～21および23～26のいずれか一つに記載の樹脂組成物の残りの成分を加えて混合物を形成し、該混合物を溶融混練することからなり、かつ前記マスターバッチのガラス転移温度が70～100℃である前記製造方法。

30. 昇温速度40℃/minで窒素中での加熱試験において、温度300℃での重量減少量が0から10重量%かつ温度400℃での重量減少量が50から100重量%である低揮発性芳香族リン酸エステル系難燃剤。

31. 難燃剤がスチレン系樹脂用難燃剤である請求の範囲30に記載の低揮発性芳香族リン酸エステル系難燃剤。

【発明の詳細な説明】

スチレン系樹脂用難燃剤およびそれを含む樹脂組成物

技術分野

本発明は、スチレン系樹脂用低揮発性難燃剤に関する。更に詳しくは、本発明は長期間連続成形を行ってもモールドディポジットが発生しないスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤、及び該難燃剤を含む樹脂組成物に関する。

背景技術

成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、スチレン系樹脂は、自動車部分、家電部分、OA機器部品など、多岐の分野で広く使用されている。

しかし、スチレン樹脂は易燃性のためにその用途が制限されている。

スチレン系樹脂の公知の難燃化法は、スチレン系樹脂にハロゲン系、りん系または無機系難燃剤を添加することである。この方法はある程度の難燃化を達成することができる。しかし、ハロゲン系難燃化剤の使用は環境問題を引き起す。りん系、無機系難燃剤は、衝撃強度、流動性、および耐熱性に不満足である。さらに不揮発性有機りん化合物は成形時に金型の汚れ、いわゆるモールドディポジットを発生し、生産性を低下させる。金型の汚れは、成形品に転移して、そのストレスクラックを引き起す。このように工業的使用が制限されている。

揮発性を改良する取り組みとして、フェノール樹脂と特定のアルキル置換りん酸エステル単量体からなる積層体用樹脂組成物（特開平1-95149号公報、特開平1-242633号公報、特開平1-193328号公報）が開示されている。これらの公報に開示された難燃剤は、熱硬化性樹脂に適用されており、これらの難燃剤は本発明のスチレン系樹脂用のものとは異なる。

また、スルフォン酸塩とジノニルフェニルフェニルfosfate等のリン酸エステルとからなる帯電防止剤（特開平3-64368号公報）、ポリオールエステルとビスノニルフェニルフェニルfosfate等のトリアリールfosfateからなる潤滑剤（米国特許第4780229）が開示されているが、これらの公報に開示された組成物は難燃剤ではなく、本発明とは本質的に異なる。

また、ポリカーボネート、A B S樹脂、ハロゲン化リン酸エステル、およびポリテトラフルオロエチレンを含む樹脂組成物 (W O 9 1 0 6 5 9 8) 、ポリカーボネート、A A S樹脂、リン酸エステルおよびポリテトラフルオロエチレンを含む樹脂組成物 (E P 5 3 4 2 9 7) 、ポリカーボネート、A B S樹脂、リン酸エステルおよびポリテトラフルオロエチレンを含む樹脂組成物 (D E 4 3 0 9 1 4 2) 、ポリカーボネート、A B S樹脂、芳香族リン酸エステル、芳香族スルfonyl酸の溶融塩を含む樹脂組成物 (日本特開平6-299060号公報) 、ポリカーボネート、ポリエステルポリカーボネート、A B S樹脂、リン酸エステルおよびポリテトラフルオロエチレンを含む樹脂組成物 (E P 4 8 2 4 5 1) 、およびポリカーボネート、A B S樹脂、リン酸エステルおよびポリカーボネートシロキサンブロック共重合体 (D E 4 0 1 6 4 1 7) を含む樹脂組成物が知られている。前述のポリカーボネート樹脂組成物は特定の置換基を有するリン酸エステルを含んでいないため、不揮発性と難燃性のバランスが劣る。

さらに、フェニル基、イソプロピルフェニル基およびC₄₋₁₂アルキル置換フェニル基を有するリン酸エステルを含む難燃剤 (E P 3 2 4 7 1 6 に対応する特開平2-792号公報) 、ポリフェニレンエーテル、スチレン樹脂およびトリス (イソプロピルフェニル) フォスフェートを含む難燃樹脂 (特開平1-48844号公報) 、ポリスチレン、t-ブチルフェニルフェニルフォスフェートおよびポリオールエステルを含む機能性流動体組成物 (U S P 4 6 4 5 6 1 5) が開示されている。これらの公報のフォスフェートの置換基の数平均炭素数の合計は、後記する本発明の定義によれば12未満となり、これらの組成物は不揮発性が不十分である。

ここに用いられる「C_{x-y}アルキル」等は、「x~yの炭素原子を有するアルキル」等を意味する。

さらにトリス (4-フェニルフェニル) フォスフェートおよびトリス (ベンジルフェニル) フォスフェートなどの、後述する本発明の式 (I) における置換基R₁、R₂、R₃がそれぞれ芳香族炭化水素であるフォスフェートを含む、難燃樹脂組成物が開示されている (D E 4 0 1 6 4 1 7、E P 5 3 4 2 9 7、E P 5 3

4297)。上記の fosfate を含む難燃剤は、耐熱性に優れているものの、流動性、難燃性が劣っている。

ステレン系樹脂の難燃化の取組みとしては、ポリフェニレンエーテル、ステレン樹脂、リン酸の金属塩、トリス(ノニルフェニル)fosfate 等の fosfate からなる難燃樹脂組成物(特開昭63-305161号公報)、ポリフェニレンエーテルと高分子量ポリエチレンを必須成分とし、必要に応じてトリス(ノニルフェニル)fosfate 等の fosfate を含むポリフェニレンエーテル樹脂組成物(EP550204)、芳香族ポリカーボネート、ABS樹脂、AS樹脂、トリス(ノニルフェニル)fosfate 等の fosfate 、芳香族スルホン酸塩、及び纖維状補強材を含む難燃性樹脂組成物(特開平6-29906号公報)が開示されている。上記三公報に開示された樹脂組成物は、トリス(ノニルフェニル)fosfate 等の fosfate を含むための難燃性が低い。これらの樹脂組成物は、その難燃性を向上させようとして前記の fosfate を多量に添加すると著しく耐熱性が低下する。さらにこれらの公報にはトリス(ノニルフェニル)fosfate 、ビス(ノニルフェニル)フェニルfosfate およびノニルフェニルジフェニルfosfate を特定量組み合わせると、難燃性、流動性、耐熱性、衝撃強度、および耐水性、光沢保持性のバランスを顕著に向上させることについては開示されていない。

ステレン系樹脂を難燃化するための取組みとしては、炭素数4~22のアルキル基、炭素数12~22のアルケニル基、フェニル基および炭素数7~15のアルキルフェニル基(アルキル部分は炭素数1~

9) からなる群から選ばれた炭化水素基を含むリン酸トリエステルの製造方法(特開平3-294284号公報)が開示されている。この公報は製造方法に関する点で異なるだけでなく、特定の置換基を含む芳香族リン酸エステル単量体を用いることによりステレン系樹脂のとくに難燃性を保持しながら、連続成形性(不揮発性)を著しく向上させることについては何ら開示も示唆もしていない。

複数のイソプロピル基を含む fosfate 単量体と、それを含む難燃性組成物(GB2027712, US4370281)特公報63-61313、同一

対応出願) が開示されている。これら公報の fosfate の置換基の炭素原子数の合計は、本発明の定義によれば 6 ~ 47 と広い。さらに、これらの公報は、特定の数平均炭素原子の合計数を有する置換基のみが難燃性と不揮発性の十分なバランス特性が発現されることについては開示されていない。さらにこれらの公報は、本発明の特定の置換基の導入が難燃性、とくに滴下型難燃性が向上することに関しては言及していない。また、これらの特定公報による難燃剤は置換基として複数のイソプロピル基を含むため、粘度が高すぎ、容易に取扱うことができないだけでなく、耐光性が低く、実用上は問題である。

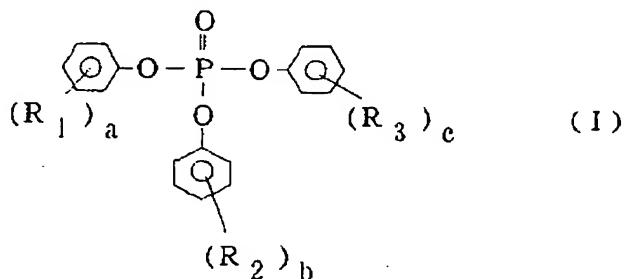
発明の開示

本発明の目的は、上記のような問題のない、すなわち、長期間連続形成をおこなってもモールドディポジットが発生しない（低揮発性）スチレン系樹脂用難燃剤、および該難燃剤を含む樹脂組成物を提供することである。

本発明者らは、不揮発性の指標としてモールドディポジットの防止技術について鋭意研究検討した結果、難燃剤として特定の置換基を含む芳香族リン酸エステルを用いることにより、驚くべきことに、モールドディポジットを防止しつつステレン系樹脂の難燃性を飛躍的に向上させることができることを見出し、本発明に至った。

本発明は、主要な一面としては、下記式（I）により表わされる芳香

族リン酸エステルを含むスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤に関する。



式中、 a 、 b 、 c はそれぞれ独立して1から3の整数； R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して水素原子、またはハロゲンを含まず、イソプロピル基ではない1から30の炭素原子を有するアルキル基を示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 により表わされる

置換基の炭素原子の合計数が該芳香族リン酸エステルの1分子の平均で12から25であり、上記難燃剤が異なった置換基を有する複数の芳香族リン酸エステルを含む場合には、難燃剤の置換基R₁、R₂、R₃の炭素原子数の合計は難燃剤全体の数平均で表わされ、各芳香族リン酸エステルの重量分率と各芳香族リン酸エステルの置換基の炭素原子数の合計との積の和である。

本発明は、またスチレン系樹脂100重量部と本発明の難燃剤1～50重量部を含む樹脂組成物に関する。

図面の簡単な説明

図1は、芳香族リン酸エステル単量体の置換基の炭素原子数の合計の平均値と、熱重量天秤試験(TGA法)により測定された250℃、5分間保持後の芳香族リン酸エステル単量体の残存量および表2記載の樹脂組成物の成形体の難燃性(消炎時間:秒)との関係を示す。

図2は、未置換芳香族リン酸エステル単量体(TPP)、アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体(BNPP)、および芳香族リン酸エステルオリゴマー(f_r-1)の熱重量天秤試験(TGA)の結果を示す。

図3は、アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体(BNPP)と芳香族リン酸エステルオリゴマー(f_r-1)を含む樹脂組成物(表4中の実施例18と比較例25)およびベース樹脂のコーンカロリーメータによる平均発熱速度を示す。

図4は、アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体(BNPP、TNP)と芳香族リン酸オリゴマー(f_r-1)を含む樹脂組成物(表4)の芳香族リン酸エステルオリゴマー(f_r-1)の含有量とその難燃性の関係を示す。

図5は表10に記載のゴム変性スチレン樹脂100重量部に対するPPEの添加部数とMFR、ピカット軟化温度との関係を示す。

図6は、(実施例61～65の)小粒子ゴムのHIPSに対する大粒子ゴムのHIPSの組成比と面衝撃強度[kgcm(2mm厚)]、曲げ弾性率(kg/cm²)および光沢との関係を示す。

図7は、(実施例66～68の)ゴム変性スチレン樹脂中の異なった分子量を

有するGPPSの組成比と、面衝撃強度 [kgcm (2mm厚)]、MFR g/10分)との関係を示す。

図8は、表13-1、13-2に記載のNDPP、BNPPおよびTNPPを含む芳香族リン酸エステル単量体の%組成を変化させて得られた芳香族リン酸エステル単量体の置換基の数平均での炭素原子数の合計と、MFR、ビカット軟化温度、250℃、5分間静置後の残存量(TGA法)および耐水性光沢保持との関係を示す。

図9は、表19に記載の樹脂組成物中に残存するスチレン単量体、およびその二量体、三量体の合計含有量と、その難燃性(消炎時間:秒)との関係を示す。

図10は、二軸押出し機の典型的例で、図中の斜線はニーディング部を示す。

図11は、樹脂組成間の各成分のフィード方式を示す。

図12は、表26に記載の実施例および比較例の混練性の指標としての混練性パラメーターと面衝撃強度との関係を示し、縦軸は面強度(kgcm)を示し、横軸は混練性パラメーター(押出因子/周速度)を示す。

発明を実施するためのベスト・モード

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤(成分A)は、特定の置換基を有する芳香族リン酸エステル単量体を含む。上記芳香族リン酸エステル単量体はオリゴマー生成物でなく、単量体型であることが重要である。芳香族リン酸エステル単量体は、単量体の形態であるため、燃焼初期段階中効率的に蒸発する。特に、滴下型難燃性スチレン系樹脂の場合には、芳香族リン酸エステル単量体は、単量体であるが由にスチレン樹脂の可塑性を促進し、燃焼中の滴下性を向上する。

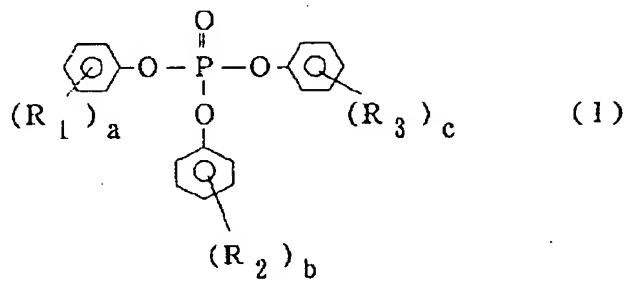
芳香族リン酸エステル単量体の置換基R₁、R₂、R₃は、それぞれ水素原子、またはC₁₋₃₀のアルキル基を表わす。置換基R₁、R₂、R₃の炭素原子の合計数が化合物全体として数平均で12から25であることが重要である。炭素原子数の数平均合計が12未満では、難燃性は優れているが、揮発性が高い。炭素原子数の数平均合計が25を越えると、難燃性が低下する。

上記要件を満たす芳香族リン酸エステルは、窒素中での加熱試験(昇温速度:40℃/分)において、300℃で0から10重量%の減量、かつ400℃で3

0から100重量%、好ましくは50から100重量%の減量を示す。換言すれば、300℃での減量が10重量%以下であるためスチレン系樹脂の成形中モールドディポジットは生じない。このように、本発明は、また、40℃/分の昇温速度での窒素中の加熱試験において、300℃での減量が0から10重量%で、かつ400℃での減量が50から100重量%を示す、低揮発性芳香族リン酸エステル難燃剤にも関する。芳香族リン酸エステルは、燃焼の初期において400℃で急激に蒸発するため、発生する気相効果が難燃性を発現する。また、特定の置換基の導入がスチレン系樹脂との

相溶性の向上をもたらすので、樹脂の滴下性が顕著に促進されることが見出された。こうして本発明を完成するに至った。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤（A成分）を構成する芳香族リン酸エステル単量体は、下記式（I）で表わされる。



式中、a, b, cはそれぞれ独立して1から3の整数、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、それぞれ独立して水素原子、または炭素原子1から30を有するハロゲンを含まないかつイソプロピル基でないアルキル基を示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 で表わされる置換基の炭素原子の合計は芳香族リン酸エステル1分子の平均で12から25である。ここで、難燃剤が異なる置換基を有する複数の芳香族リン酸エステルを含む場合には、難燃剤の置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 の炭素原子数の合計は難燃剤の全体の数平均で表わされ、各芳香族リン酸エステルの重量分率と各芳香族リン酸エステルの置換基の炭素原子数の合計との積の和である。

本発明の芳香族リン酸エステル単量体において、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 の炭素原子数の合計は、数平均で14から22が好ましく、16から20がより好まし

く、17から19が最も好ましい。

これらの置換基の具体例としては、ノニル基、t-ブチル基等のブチル基、t-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘptaデシル基、

オクタデシル基、ノナデシル基、およびオクタドデシル基が挙げられる。置換基の一つまたは複数は一つの芳香族環のオルソ、メタ、パラのいずれの位置にも置換することができるが、パラ位が好ましい。一つのリン酸エステル単量体に置換するアルキル基の炭素原子数の合計は、12から25であることが最も好ましい。一つのアルキル基が置換した芳香環を複数有するリン酸エステル単量体の方が長鎖アルキル基が一つだけ置換した芳香環を一つだけ有するリン酸エステル単量体よりも耐熱性および耐水性がすぐれている。たとえば、置換基としてのアルキル基の炭素原子数の合計が18でもビス(ノニルフェニル)フェニルfosfateは、オクタデシルフェニルジフェニルfosfateよりも耐熱性が高く好ましい。

本発明の難燃剤の中でもとくに好ましいのは、R₁、R₂、R₃の少なくとも一つがノニル基であるリン酸エステル単量体である。本発明の難燃剤の中で最も好ましいのは、R₁、R₂がそれぞれノニル基でR₃が水素原子であるビス(ノニルフェニル)フェニルfosfateである。これらのリン酸エステル単量体は、難燃剤中に50重量%以上混合される場合にとくに大きな効果が発現する。さらに、これらリン酸エステル単量体は、火種の滴下性に優れている。該リン酸エステル単量体は、UL-94に基づく難燃性基準においてV-2ランクの難燃剤としてとくに優れている。この事実は、これまで知られていなかった。

不揮発性の観点から、置換基の炭素原子数の合計は、本発明の要件を満すことが必要である。置換基の炭素原子数の合計が12未満の化合物の含有量が20重量%以下であれば、より高い不揮発性が発現する。

難燃剤の熱安定性、とくに耐熱変色性の観点から、残存酸性物質の指標としてJIS-K6751に規定する酸価が1mg KOH/g以下、より好ましくは0

. 5 mg KOH/g 以下、および/またはアルキルフェノールの含有量が1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下である。さらにはアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、アンチモンの含有量の合計が1000 ppm以下であることが好まし

い。また、難燃剤中にヒンダードフェノール酸化防止剤を1から1000 ppm添加すると熱安定性が顕著に向上するので、好ましい。

耐光性の観点から、置換基R₁、R₂、R₃はアリール基でなく分枝が少ないアルキル基が好ましく、とくに直鎖アルキル基または1個だけ分枝したアルキル基がより好ましい。1箇所に分枝を有する場合でも5以下の炭素原子を有するアルキル基は耐光性が劣る。イソプロピル基を有するリン酸エステル単量体は耐光性が極めて悪い。

さらに、芳香族リン酸エステルの一つの芳香環の置換基の数は、1つが好ましい。一つの芳香環に複数の置換基を有する芳香族リン酸エステル単量体は、粘度が高い。この粘度は、一つの芳香環の置換基の数とともに増加する。芳香族リン酸エステル単量体の粘度が増加すると、その取扱いが問題となるだけでなく、精製が困難となり、前記の不純物が残存することとなり、耐光性および耐熱変色性が低下する。

本発明の最も好ましい芳香族リン酸エステル単量体の組み合わせは、ノニルフェニルジフェニルfosfate (N P D P、式 (I) においてR₁とR₂がそれぞれ水素原子、R₃がノニル基を表わす)、ビス(ノニルフェニル)フェニルfosfate (B N P P、式 (I) においてR₁が水素原子、R₂とR₃がそれぞれノニル基を表わす)、およびトリス(ノニルフェニル)fosfate (T N P P、式 (I) においてR₁、R₂、R₃がそれぞれノニル基を表わす)を含み、それらの置換基R₁、R₂、R₃の炭素原子数の合計が数平均で12から25であり、好ましくは14から22、より好ましくは16から20、最も好ましくは17から19である。前記炭素原子数の合計の数平均を満たすためには、N P D Pの含有量は一般に1から80重量%、好ましくは1から50重量%、より好ましくは1から30重量%、最も好ましくは1から10重量%、B N P Pの含有量は一

般に1から98重量%、好ましくは20から90重量%、より好ましくは30から80重量%、最も好ましくは40から80重量%、およびTNPの含有量は一般に1から98重量%、好ましくは1から70重量%、より好ましくは5から60重量%、最も好ましくは5から50重量%である。

このような組み合わせの難燃剤は、難燃性、流動性、耐熱性、衝撃

強度、耐水光沢保持性、および成形品の表面硬度のバランスがとくに優れている。ノニル基の置換数が異なった芳香族リン酸エステル単量体を所定量混合すると、特異的効果が発現する。NPDは、高い可塑化効果を現す。NPDは、流動性向上剤として作用するだけでなく、難燃性向上効果も非常に高い。TNPは不揮発性付与効果と耐熱性が高いだけでなく、耐水光沢保持性にも極めて優れている。BNPは、前記特性のバランスに優れている。前記3成分を所定量配合すると、該成分の単独を使用することでは得られない優れたバランス特性が発現する。特に、成形品の表面効果と耐水光沢保持性の向上は、従来の知識から予測できない。

本発明の芳香族のリン酸エステル単量体の製造は、たとえば特開平1-95149号公報、特開平3-294284号公報に開示された公知の方法により行うことができる。公知の方法の例は、アルキルフェノールとオキシ塩化リンを触媒としての無水塩化アルミニウムの存在下に反応させる方法、亜リン酸トリエステルを酸素で酸化して対応する芳香族リン酸エステルに転換する方法がある。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤をスチレン系樹脂に添加して樹脂組成物を調製する場合、難燃剤は、スチレン系樹脂100重量部あたり、好ましくは1から50重量部、より好ましくは1から20重量部、最も好ましくは3から8重量部、樹脂組成物に添加される。

本発明のスチレン樹脂用低揮発性難燃剤を添加することができるスチレン系樹脂（B成分）は、ゴム変性スチレン系樹脂および／または未変性スチレン系樹脂であり、A成分と相溶または均一分散できるものであれば特に制限されない。好ましくはゴム変性スチレン系樹脂またはゴム変性スチレン系樹脂と未変性スチレン系樹脂の混合物が使用される。ゴム変性スチレン系樹脂は、ビニル芳香族系重

合体のマトリックス中に粒状ゴム状重合体が分散している重合体であり、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体と任意のそれと共に重合性のビニル単量体を含む単量体混合物を公知の塊状重合法、塊状懸濁重合法、溶液重合法または乳化重合法により得ることができる。

このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体）、AES樹脂が挙げられる。

前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度が-30℃以下であるべきである。ガラス転移温度が-30℃を越えると得られる組成物は耐衝撃性が低下する。

このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）などのジエン系ゴム、前記ジエン系ゴムの水添により得られる飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリ（ブチルアクリレート）等のアクリルゴム、およびエチレン-プロピレン-ジエン単量体三元共重合体（EPDM）が挙げられる。これらのゴム状重合体の中でとくに好ましいのはジエン系ゴムである。

前記ゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合性単量体混合物中に含まれるべき必須成分としての芳香族ビニル単量体の例は、スチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレン等である。これらの芳香族ビニル単量体の中で最も好ましいのはスチレンである。スチレンは、これを主成分として前記の他の芳香族ビニル単量体と共に重合することができる。

ゴム変性スチレン系樹脂を構成する成分として、必須成分の芳香族ビニル単量体と共に重合性の単量体成分を一種以上を導入してもよい。組成物の耐油性を高める必要がある場合には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。

ブレンド時の溶融粘度を低下させる必要がある場合には、C₁₋₈アルキル基を有するアクリル酸エステルを用いることができる。さらに、樹脂組成物の耐熱性をさらに高める必要がある場合には、α-メチルスチレン、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。

。これらの中でも、 α -メチルスチレンとアクリル酸ブチルが滴下難燃性を付与することで優れている。単量体混合物中の前記ビニル芳香族単量体と共に重合性のビニ

ル単量体の含有量は、一般に0から40重量%である。

ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状重合体の含量は、好ましくは5から80重量%、とくに好ましくは10から50重量%である。ゴム変性スチレン系樹脂におけるグラフト共重合性単量体混合物の含量は、好ましくは20から95重量%、とくに好ましくは50から90重量%である。この範囲内では樹脂組成物耐衝撃性と剛性のバランスが向上する。さらに、スチレン系重合体中のゴム粒子径は好ましくは0.1から5.0 μm 、とくに好ましくは0.2から3.0 μm 、最も好ましくは1.0から2.0 μm である。この範囲内ではゴム変性スチレン系樹脂の耐衝撃性は向上する。

ゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度としての樹脂部分の還元粘度 η_{sp}/C は、好ましくは0.30から0.80 dl/g、とくに好ましくは0.40から0.60 dl/gである（マトリックス樹脂がポリスチレンのときはトルエン溶液中で、またマトリックス樹脂が不飽和ニトリル-芳香族ビニル共重合体のときはメチルエチルケトン中で30℃、0.5 g/dlで測定）。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 η_{sp}/C に関する前記の要件をみたす方法としては、重合開始剤の量、重合温度、連鎖移動剤の量の調整等がある。

一般に、0.40から0.60 dl/gの還元粘度を有するゴム変性スチレン系樹脂は、流動性と難燃性、とくに滴下型難燃性に優れているが、衝撃強度が劣る。本発明者は、水素引き抜き能が高い有機過酸化物の存在下に残留不飽和結合の大部分が1.4-結合である共役ジエン重合体へのビニル芳香族単量体の高度グラフトを行った。その結果、共役ジエン重合体の分散相が特定の粒子径分布を有する衝撃強度と剛性に優れているゴム変性スチレン系樹脂の製造に成功した。

詳細には、スチレンと任意のスチレンと共に重合性の他のビニル芳香族単量体60から96重量%、残留不飽和結合の95%またはそれ以上が1.4-構造の共役ジエン重合体4から15重量%、および水素引き抜き能 ϵ が35以上である有

機過酸化物を前記スチレン等のビニル芳香族単量体に対して0.0002から0.0006当量含む重合原液を、ビニル芳香族単量体の転化率が30%に達するまではプラグ

フロー型重合器に重合溶液が滞留するような多段階重合装置に連続的に供給し、その間、ビニル芳香族単量体の転化率が少なくとも30%となるまでの平均重合速度が10から15%/hrとなるように重合温度と溶液供給速度を調整することにより所期のゴム変性スチレン系樹脂を製造することができる。

ここで使用した用語「水素引き抜き能ε」は、上記過酸化物の約1ml/lのn-ペンタデカン溶液を半減時間が15分になる温度に150分間加熱した後のn-ペンタデカン2量体の生成モル数を有機過酸化物のモル数で除した値の100倍を意味する。

こうして得られたゴム変性スチレン系樹脂は、分散相が粒子径0.1から0.4μmを有する小径粒と粒子径1.0から8.0μmを有する大径粒を含む。全粒子中、小径粒と大径粒の割合は、面積換算でそれぞれ10から50%と50から90%である。小径粒は、面積換算で50%以上の割合で細胞構造を含む。また、大径粒は、最外周が閉じており、かつその中に迷路、糸巻き、纖維集束のいずれかの構造が導入されているような構造を面積換算で50%以上の割合で有する。

ゴム変性スチレン系樹脂を構成するゴム粒子は、重量平均粒子径0.1から0.9μmを有する小径粒ゴムと重量平均粒子径1.0から30μmを有する大径粒ゴムを含むことが得られた成形体の外観（光沢）、衝撃強度、および剛性のバランスの観点から好ましい。小径粒ゴムの重量平均粒子径が0.1μm未満では、得られた成形品の衝撃強度、難燃性が低下する。また小径粒ゴムの重量平均粒子径が0.9μmを越えると、得られた成形品の外観（光沢）と剛性が低下する。さらに、大径粒ゴムの重量平均粒子径が1.0μm未満では得られた成形品の衝撃強度と難燃性が低下する。また、大径粒ゴムの重量平均粒子径が3.0μmを越えると得られた衝撃強度と剛性と外観（光沢）が低下する。

前記小径粒ゴムは、スチレンと1,3-ブタジエンのブロック共重合体からつ

くられたカプセル構造（一つのゴム粒子内にただ一つのオクルージョンを有する粒子構造）を有する。前記大径粒ゴムは、たとえば、ポリブタジエンからつくられたサラミ構造（一つのゴム粒子内

に複数のオクルージョンを有する粒子構造）を有する。ゴム変成スチレン系樹脂中の前者の割合は、好ましくは20から80重量%であり、ゴム変性スチレン系樹脂中の後者の割合は、好ましくは20から80重量%である。

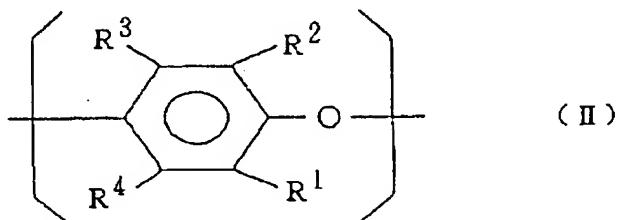
前記スチレンと1, 3-ブタジエンとのブロック共重合体は、好ましくは15から35重量%のブタジエン含量を有する。それは構造がSBSBまたはSBS（Sはスチレン重合体ブロック、Bは1, 3-ブタジエンあるいはブタジエンを主体とする重合体ブロックを表わす）で表されるブロック共重合体である。

大径粒ゴムと小径粒ゴムを含むゴム変性スチレン系樹脂は、小径粒ゴムを含むゴム変性スチレン系樹脂と大径粒ゴムを含むゴム変性スチレン系樹脂とを別々に製造し、次いでこれらのゴム変性スチレン系樹脂を押出機中でブレンドすることにより製造するか、または重合反応器中で該2種のゴム変性スチレン系樹脂を混合することにより製造することができる。具体的にはゴム状重合体、单量体混合物と重合溶媒を含む均一な重合原液を搅拌された連続多段式塊状重合反応器中に供給する塊状重合法が好ましく、該反応器中で連続的に重合、脱気される。塊状重合法により製造する場合、ゴム粒子の粒径は搅拌の回転数により制御される。回転数が上がると粒子径は小さくなる。回転数が下がると粒子径は大きくなる。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤は、スチレン系樹脂と他の熱可塑性樹脂とのブレンドを含む樹脂組成物に添加することができる。たとえば、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、またはポリメタクリレート系樹脂を単独で、もしくはこれらの樹脂の二種以上を混合して使用できる。スチレン系樹脂に添加することができる熱可塑性樹脂の好ましい例は、ポリフェニレンエーテル系熱可塑性樹脂とポリカーボネート系熱可塑性樹脂を含む。スチレン系樹脂と他の熱可塑性樹脂の混合物における他の熱可塑性樹脂の含量は、好ましくは0から90重量%、より好ましくは0から70重量%、最も好ましくは3

から40重量%である。

スチレン系樹脂中に混合することができるポリフェニレンエーテル（成分C）は、下記式（II）で表わされる繰返し単位を含む単独重合体および／または共重合体である。



式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基からなる群から選ばれ、また、それらは同一でも異なっていてもよい。

ポリフェニレンエーテルの好ましい具体例を挙げると、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）、2, 6-ジメチルフェニルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体等である。ポリフェニレンエーテルの中でも特に好ましいのは、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）である。このようなポリフェニレンエーテルの製法は、特に制限されるものではない。例えば、米国特許第3, 306, 874号に記載されているように、触媒としての第1銅塩とアミンとの錯体の存在下に2, 6-キシレノールを酸化重合して容易に前記ポリフェニレンエーテルを製造することができる。この方法の他にも、米国特許第3, 306, 875号、3, 257, 357号、3, 257, 358号、特公昭52-17880号、および特開昭50-51197号に記載された方法により前記ポリフェニレンエーテルを容易に製造することができる。

本発明に用いられる前記ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/c （0.5g/dlクロロホルム溶液中で30℃にて測定）は、流動性と難燃性、とくに滴下難燃性の観点から好ましくは0.20から0.70dl/g、より好ましくは0.30から0.60dl/gで

ある。ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/C に関する前記要件を満たすための方法の例としては、ポリフェニレンエーテルの製造に用いられる触媒の量を調整することなどである。

使用するポリフェニレンエーテルの量は、スチレン系樹脂の 100 重量部あたり、好ましくは 1 から 40 重量部、より好ましくは 1 から 10 重量部、最も好ましくは 3 ～ 8 重量部である。

スチレン系樹脂に添加することができる熱可塑性樹脂としての芳香族ポリカーボネートは、芳香族二価フェノール化合物中に溶剤と苛性アルカリの存在下にホスゲンを吹き込むホスゲン法により、あるいは芳香族二価フェノール化合物と炭酸ジエチルとを触媒の存在下にエステル交換させるエステル交換法により得ることができる。こうして得られた芳香族ホモポリカーボネートまたはコポリカーボネートの好ましい粘度—平均分子量は、10,000 から 100,000 である。

前記二価フェノール化合物としては、例えば 2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロピルフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等が挙げられる。これらの二価フェノール化合物の中でも 2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール A)が特に好ましい。本発明の二価フェノール化合物は単独でまたは組み合わせて使用することができる。

ポリカーボネートの使用量は、スチレン系樹脂の 100 重量部に対して好ましくは 1 から 40 重量部、より好ましくは 1 から 10 重量部、最も好ましくは 3 から 7 重量部である。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤は、樹脂組成物の種類により、必要に応じてポリオルガノシロキサン(成分 D)とともに用い

ることができ、スチレン系樹脂の配向を緩和する。高いせん断力が成形中用いられると、得られた成形体に配向が残留し、燃焼時の滴下を阻害する。そこで、特定の動粘度を有するポリオルガノシロキサンの配合は、分子鎖をすべり易くさせて、樹脂組成物の配向を緩和する。その結果、樹脂組成物の成形品の滴下性を向上することができる。前記ポリオルガノシロキサンの動粘度(25℃)は好ましくは30から20,000CS、より好ましくは40から1,000CS、最も好ましくは50から100CSである。前記ポリオルガノシロキサンの動粘度が30CS未満では、ポリオルガノシロキサンは揮発性が高く、金型に汚れを生じる。また、前記ポリオルガノポリシロキサンの動粘度が20,000CSを越えると、スチレン系樹脂の配向を緩和する効果が低下する。成分Dとしてのポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、すなわち、いわゆるシリコーンオイルが好ましく用いられる。

ポリオルガノシロキサンの使用量は、スチレン系樹脂の100重量部に対して好ましくは0.01から10重量部、より好ましくは0.1から5重量部、最も好ましくは0.3から3重量部である。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤は、樹脂組成物の種類によって必要に応じて、有機リン化合物、赤リン、無機系リン塩、無機系難燃剤等の本発明の難燃剤(A成分)以外の難燃剤(E成分)とともに使用することができる。

E成分の量は、スチレン系樹脂の100重量部に対して、好ましくは1から40重量部、より好ましくは1から20重量部、最も好ましくは5から10重量部である。

E成分としての有機リン化合物としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等を挙げることができる。これらの有機リン化合物の具体例としては、メチルネオペンチルfosfait、ペンタエリスリトールジエチルジfosfate、メチルネオペンチルfosfate、フェニルネオペンチルfosfate、ペンタエリスリトールジフェニルジfosfate、ジシクロペンチルハイ

ポジフォスフェート、ジネオベンチルハイポジフォスファイト、フェニルピロカーテコールフォスファイト、エチルピロカーテコールフォスフェート、ジピロカーテコールハイポジフォスフェート等を挙げることができる。

テトラフェニルビスフェノールA、ポリフォスフェートのような芳香族リン酸エステルオリゴマーは、難燃性に影響しない範囲でブレンドすることができる。

E成分として使用される赤リンとしては、通常の赤リンがある。赤リンの他の例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンからなる群から選ばれた金属水酸化物の膜で被覆された赤リン；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンからなる群から選ばれた金属水酸化物と熱硬化性樹脂からつくられた膜で被覆された赤リン；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンからなる群から選ばれた金属水酸化物の膜とその膜の上の熱硬化性樹脂の膜で連続的に被覆された赤リン等が挙げられる。

E成分として用いられる無機系リン塩の代表的な例は、ポリリン酸アンモニウムである。

E成分として用いられる無機系難燃剤の例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイド、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化鋅等の無機金属化合物の水和物、ほう酸亜鉛、メタほう酸亜鉛、メタほう酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらの無機系難燃剤は、単独あるいは組み合わせて使用することができる。これらの無機系難燃剤の中でもとくに水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが好ましく、難燃効果が優れ、経済的にも有利である。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤は、樹脂組成物の種類によって必要に応じて、トリアジン骨格含有化合物、ノボラック樹脂、金属含有化合物、シリコーン樹脂、ビニル基含有シリコーンオイル、

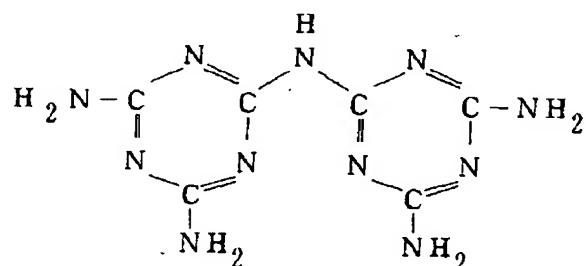
シリカ、アラミド繊維、フッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル繊維からなる群が

ら選ばれた一種以上の難燃剤助剤（F成分）とともに使用することができる。

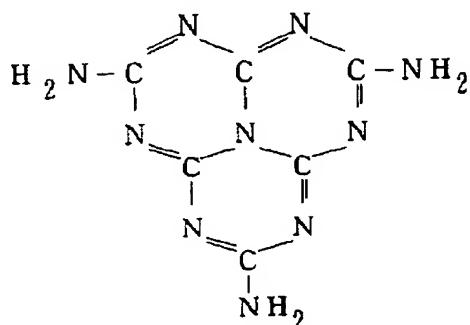
F成分の使用量は、スチレン系樹脂の100重量部に対して、好ましくは0.001から40重量部、より好ましくは1から20重量部、最も好ましくは5から10重量部である。

F成分として使用することができるトリアジン骨格含有化合物は、リン系難燃剤用助剤として難燃性を高めるための成分である。トリアジン骨格含有化合物の具体例としては、メラミン、メラム、メレム、メロン（600℃以上の温度でメレム3分子の脱アンモニア化生成物）、メラミンシアヌレート、メラミンfosフェート、サクシノグアナミン、アジポグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂、BT樹脂等を挙げることができる。これらのトリアジン骨格含有化合物の中でもとくに好ましいものは、不揮発性の観点からメラミンシアヌレートである。メラム、メロン、メラミンシアヌレート、メラミンfosフェート、サクシノグアナミン、メラミン樹脂、BT樹脂の構造式を以下に示す。

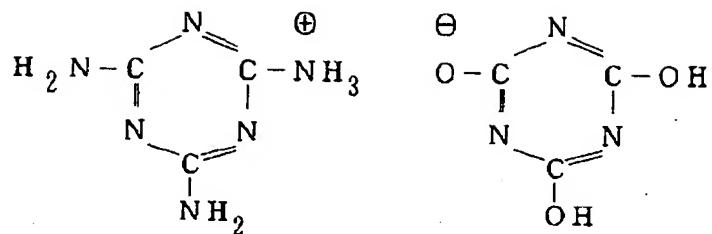
メラム



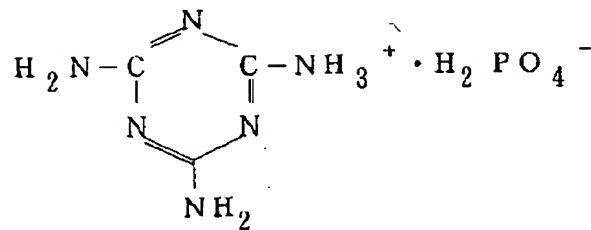
メレム



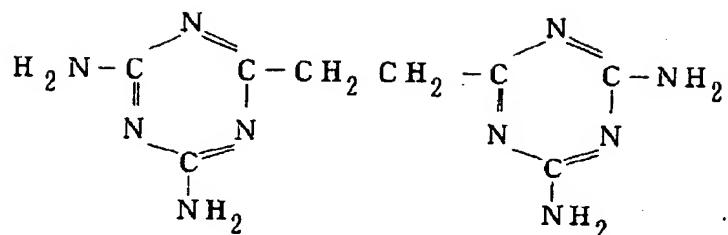
メラミンシアヌレート



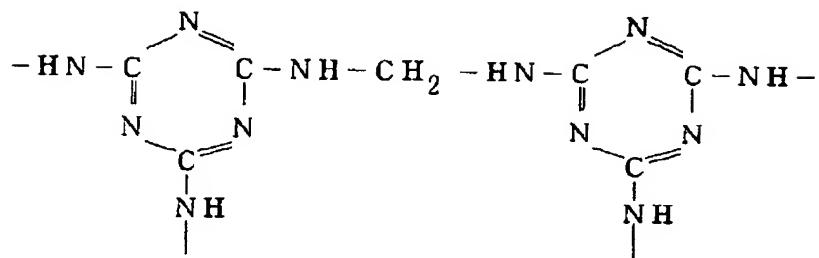
メラミンフォスフェート



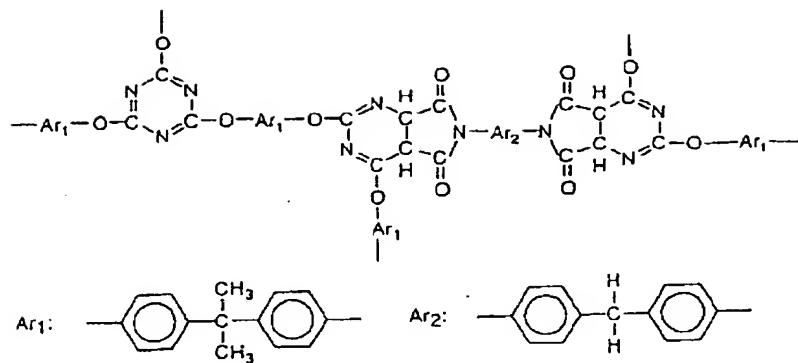
サクシノグアナミン



メラミン樹脂

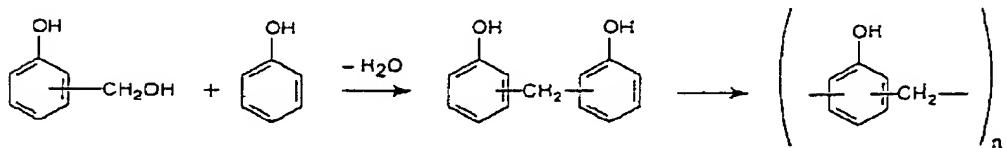
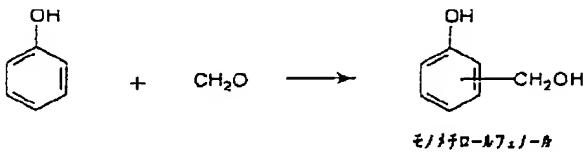


BT樹脂



F成分としてのノボラック樹脂は、難燃助剤である。これはまた、ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルと組み合わせて使用すると流動性と耐熱性改善剤でもある。この樹脂は、硫酸や塩酸などの酸触媒の存在下にフェノールとアルデヒドの縮合により得られる樹脂である。その製法は、たとえば「高分子実験学5(重合体と重付加)」437~455頁(共立出版)に記載されている。

ノボラック樹脂の製法の一例を以下に示す。



前記フェノール類の具体例としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-n-オクチルフェノール、p-ステアリルフェノール、p-フェニルフェノール、p-(2-フェニルエチル)フェノール、o-イソプロピルフェノール、o-イソプロピルフェノール、m-イソプロピルフェノール、p-メトキシフェノール、p-フェノキシフェノール、ピロカドコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、サリチルアルデヒド、サリチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、メチルp-ヒドロキシベンゾエート、p-シアノフェ

ノール、o-シアノフェノール、p-ヒドロ

キシベンゼンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、シクロヘキシルp-ヒドロキシベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、メチル4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィネート、4-ヒドロキシフェニルホスホン酸、エチル4-ヒドロキシフェニルホスホネート、ジフェニル4-ヒドロキシフェニルフェニルホスホネートなどを挙げることができる。

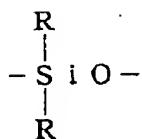
前記アルデヒド類の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、n-プロパナール、n-ブタナール、イソプロパナール、イソブチルアルデヒド、3-メチル-n-ブタナール、ベンズアルデヒド、p-トリルアルデヒド、2-フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。

F成分として使用できる金属含有化合物は、金属酸化物および/または金属粉末である。金属酸化物の例は、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化すず、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タンクスステン等、これらの単独あるいは2種以上の複合体を挙げることができる。金属粉末の例は、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タンクスステン、すず、アンチモン等であり、これらの単独、あるいは2種以上の複合体（合金）を挙げることができる。

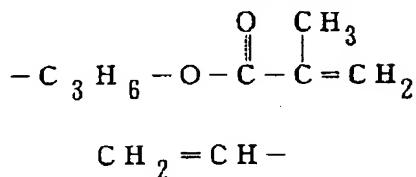
F成分として使用できるシリコーン樹脂は、構造単位として SiO_2 、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 、 R_2SiO 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ からなる三次元網状構造を有するシリコーン樹脂である。ここでRは、メチル、エチル、プロピルなどのアルキル基、フェニル、ベンジルなどの芳香族基、ビニル基を有する該アルキル基または芳香族基を表わす。とくにビニル基含有シリコーン樹脂が好ましい。このようなシリコーン樹脂は、前記構造単位に対応するオルガノハロシランの共加水分解により得ることができる。

F成分として使用できるビニル基含有シリコーンオイルは次式で表わされる化

学結合単位からなるポリジオルガノシロキサンである。



ここで、RはC₁₋₈アルキル基、C₆₋₁₃アリール基、および次式で表わされるビニル含有基からなる群から選ばれた1種または2種以上の置換基を表わす。これらの置換基の中でも分子中にビニル基を含むものが特に好ましい。



前記ビニル基含有シリコーンオイルの動粘度は、好ましくは600から1,000,000 c p (25°C)、より好ましくは90,000から150,000 c p (25°C)である。

F成分として使用できるシリカは無定形二酸化けい素であり、好ましくは炭化水素化合物からなるシランカップリング剤でシリカ表面を処理して得られた炭化水素化合物被覆シリカであり、より好ましくはビニル基含有炭化水素化合物被覆シリカである。

前記シランカップリング剤の例としては、 ρ -ースチリルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのビニル基含有シラン； β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン；N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等の

アミノシラン等を挙げることができる。これらのシランカップリング剤の中でもとくに好ましくは、熱可塑性樹脂に構造が類似した単位を有するシランカップリング剤である。例えば、p-スチリルトリメトキシシランがスチレン系樹脂に好適である。

シリカのシランカップリング剤による表面処理は、湿式法と乾式法の二つのグループに大別される。湿式法は、シランカップリング溶液でシリカを処理し、次いで乾燥するものである。乾式法はヘンシェルミキサーのような高速で攪拌できる装置にシリカを充填し、それにシランカップリング剤溶液を攪拌しながら徐々に滴下し、次いで熱処理するものである。

F成分として使用されるアラミド繊維は、好ましくは1から500μmの平均直径と0.1から10mmの平均繊維長を有する。これはアミド極性溶媒あるいは硫酸にポリパラフェニレンテレフタルアミド

を溶解し、次いで、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。

F成分として使用できるフッ素系樹脂は、フッ素原子を含む樹脂である。フッ素樹脂の具体例としては、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。さらに該フッ素系樹脂は、前記フッ素含有単量体と共重合性の単量体とを組合せて使用することができる。

F成分として使用することができるポリアクリロニトリル繊維は、好ましくは1から50μmの平均直径と0.1から10mmの平均繊維長とを有する。ポリアクリロニトリル繊維は、ジメチルホルムアミド等の溶媒中に重合体を溶解し、400℃の空気流中で乾式紡糸する乾式紡糸法により、あるいは硝酸等の溶媒に重合体を溶解し、水中で湿式紡糸する湿式紡糸法により製造することができる。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤は、樹脂組成物の種類により必要に応じて芳香族ビニル単位とアクリル酸エステル単位からなる共重合樹脂、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪族ア

ルコール、金属石けんからなる群から選ばれた一種または二種以上の流動性向上剤（G成分）とともに使用することができる。

G成分の使用量は、ゴム変性スチレン系樹脂の100重量部に対して、好ましくは0.1から20重量部、より好ましくは0.5から10重量部、最も好ましくは1から5重量部である。

G成分としての共重合体樹脂を構成する芳香族ビニル単位の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等を挙げることができる。これら芳香族ビニル単位の中で最も好ましいのはスチレンである。その代わりに、主成分としてのスチレンと前記他の芳香族ビニル単量体とを共重合してもよい。前記アクリル酸エステル単位は、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチルなどのC₁-

8

アルキル基からなるアクリル酸エステルを挙げることができる。共重合樹脂中のアクリル酸エステル単位の含量は、好ましくは3から40重量%、より好ましくは5から20重量%である。前記共重合樹脂の分子量の指標としての溶液粘度は、好ましくは2から10cP（センチポアズ）（10重量%MEK溶液、20℃で測定）である。共重合樹脂の溶液粘度が2cP未満では衝撃強度は低下する。また共重合樹脂の溶液粘度が10cPを越えると、流動性向上効果が低下する。

成分Gとしての脂肪族炭化水素加工助剤の例としては、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリオレフィンワックス、合成ワックス、これらの部分酸化物、フッ化物および塩化物等を挙げることができる。

成分Gとしての高級脂肪酸の例としては、カプロン酸、ヘキサデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、フェニルステアリン酸、フェロン酸などの飽和脂肪酸；リシノール酸、リシノベライジン酸、9-オキシ-12-オクタデセン酸などの不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

G成分としての高級脂肪酸エステルの例としては、フェニルステアリン酸メチル、フェニルステアリン酸ブチルなどの脂肪酸の1価アルコールエステル；フタル酸ジフェニルステアリルのフタル酸ジエステルなどの多塩基酸の1価アルコー

ルエステルなどを挙げることができる。さらに高級脂肪酸の例としてはソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートなどのソルビタンエステル；ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、カプリン酸モノグリセライド、ベヘン酸モノグリセライドなどのグリセリン単量体の脂肪族エステル；ポリグリセリンステアレート、ポリグリセリンオレエート、ポリグリセリンラウレートなどのポリグリセリンの脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエ

チレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエートなどのポリアルキレンエーテルを有する脂肪酸エステル；ネオペンチルポリオールステジステアレートなどのネオペンチルポリオール脂肪酸エステルなどを挙げることができる。

G成分としての高級脂肪酸アミドの例としては、フェニルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミドなどの飽和脂肪酸のモノアミド、ココナッツ油脂肪酸のジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールなどのN, N' - 2 - 置換モノアミド等を挙げることができる。このような高級脂肪酸アミドの具体例としては、メチレンビス(1,2-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス(1,2-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス(1,2-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミドなどの飽和脂肪族ビスアミド；m-キシレンビス(1,2-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミドなどの芳香族ビスアミド等を挙げることができる。

G成分としての高級脂肪族アルコールの例としては、ステアリルアルコールやセチルアルコールなどの一価アルコール；ソルビトールやマンニトールなどの多価アルコール；ポリオキシエチレンドデシルアミン；ポリオキシエチレンオクタデシルアミン等を挙げることができる。このような高級脂肪族アルコールの具体例としては、ポリオキシエチレンアリル化エーテルなどのポリアルキレンエーテ

ル単位を有するアリル化エーテル；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリドデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルやポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；ポリエピクロロヒドリンエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテルなどのポリアルキレンエーテル単位を有する二価アルコール等を挙げることができ

る。

G成分としての金属石けんは、ステアリン酸等前記高級脂肪酸とバリウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、マグネシウムなどの金属との塩を挙げることができる。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤は、樹脂の種類により必要に応じて熱可塑性エラストマー（H成分）とともに使用することができる。該熱可塑性エラストマーの例としては、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、1, 2-ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマーを挙げることができる。これらの熱可塑性エラストマーの中でも特に好ましいのは、ポリスチレン系熱可塑性エラストマーである。

H成分の使用量は、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して好ましくは0.5から20重量部、より好ましくは1から10重量部、最も好ましくは2から5重量部である。

前記ポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体あるいは該共役ジエン単位が部分的に水添されたブロック共重合体である。

前記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等を挙げることができる。これら芳

香族ビニル単量体の中でも最も好ましいのはステレンである。主成分としてのステレンと前記他の芳香族ビニル単量体とを共重合させてもよい。

前記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体の例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレンを挙げることができる。

ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをS、共役ジエンおよび/または部分的に水添された共役ジエン単位をBで表すとき、好ましくはSB、S(BS)_n(nは1から3の整数を表わす)あるいはS(BSB)_n(nは1または2の整数を表わす)で表わされる線状ブロック共重合体、あるいは(SB)_nX(nは3から6の整数を表わし、Xは四塩化ケイ素、四

塩化すず、ポリエポキシドなどのカップリング剤残基を表わす)で表わされる結合中心としてB部分を有する星型ブロック共重合である。これらのブロック共重合体の中でも特に好ましいのは、SB、SBS、SBSB線状ブロック共重合体である。

本発明のステレン系樹脂用低揮発性難燃剤は、耐光性が要求される場合、樹脂の種類により必要に応じて紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、ハロゲン捕捉剤、遮光剤、金属不活性化剤、消光剤からなる群から選ばれた1種又は2種以上の耐光性改良剤(I成分)とともに使用することができる。

I成分の使用量は、ステレン系樹脂100重量部に対して好ましくは0.05から20重量部、より好ましくは0.1から10重量部、最も好ましくは1から5重量部である。

I成分としての紫外線吸収剤は、光エネルギーを吸収して分子内プロトン移動することにより、ケト型分子となる(ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール)か、シストラנס異性化することにより(シアノアクリレート)それを熱エネルギーとして放出して樹脂成分を保護する成分である。その例としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)などの2-ヒドロキシベンゾフェ

ノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-t-オクチル-6-ベンゾトリアゾール)フェノールなどの2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート；レゾルシノールモノベンゾエート、

2, 4-ジ-t-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキザニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキザニリドなどの置換オキザニリド類；エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレートなどのシアノアクリレート類等を挙げることができる。

I成分としてのヒンダードアミン光安定剤は、光エネルギーを吸収することにより生成したハイドロパーオキサイドを分解し、安定なN-O・ラジカルあるいはN-ORやN-OHを形成させて樹脂を安定化させる成分である。ヒンダードアミン光安定剤の具体例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルセバケート、ビス(1, 2, 3, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6

, 6-ペントメチル-4-ピペリジル)ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペントメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-*t*-オクチルアミノ-S-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-S-トリアジン重縮合物等を挙げることができる。

I成分として酸化防止剤は、熱成形中あるいは光暴露により生成したハイドロパーオキシなどのパーオキシドラジカルを安定化したり、生成したハイドロパーオキシなどのパーオキシを分解する成分である。該酸化防止剤の例としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤やパーオキシド分解剤がある。前者はラジカル連鎖停止剤として機能し、自動酸化を禁止し、後者は系中で生成したパーオキシドをより安定なアルコールに分解して自動酸化を禁止する。

酸化防止剤としてのヒンダードフェノール酸化防止剤の具体例は、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール、*n*-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネット、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-(1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル)-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、アルキル化ビスフェノール、テトラキス(メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット)メタン、3, 9-ビス(2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット)メタン、3, 9-ビス(2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット)メタン等である。

ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) -プロピオニロキシ) -1, 1-ジメチルエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキシスピロ(5, 5)ウンデカンなどを挙げることができる。

酸化防止剤としてのパーオキシド分解剤の具体例としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトなどの有機リン系パーオキシド分解剤；ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-

ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾール等の有機いおうパーオキシド分解剤がある。

I成分としてのハロゲン捕捉剤は、熱成形時あるいは光に暴露時に生成する遊離ハロゲンを補足するための成分である。該ハロゲン捕捉剤の具体例としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の塩基性金属塩、ハイドロタルサイト、ゼオライト、酸化マグネシウム、有機すず化合物、有機エポキシ化合物等を挙げることができる。

ハロゲン捕捉剤としてのハイドロタルサイトの具体例としては、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ビスマスの含水または無水塩基性炭酸塩がある。これらのハイドロタルサイトは天然または合成物でよい。天然ハイドロタルサイトの例としては、構造式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}-CO_3 \cdot 4H_2O$ で表されるものがある。合成ハイドロタルサイトの例としては、 $Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot 0.54H_2O$ 、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{4.2}Al_2(OH)_{12.4}CO_3$ 、 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Ca_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg_{14}Bi_2(OH)_{29.6} \cdot 4H_2O$ 等を挙げることができる。

前記ゼオライトの例としては、 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ で表されるA型ゼオライトや、周期律表第II族、第IV族金属からなる群から選ばれた

少なくとも1種の金属を含む金属により置換されたゼオライトを挙げることができる。置換金属の例としては、Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Zr、Sn等を挙げることができる。これらの置換金属の中でもとくに好ましいのはCa、Zn、Baである。

ハロゲン捕捉剤としての前記エポキシ化合物の例としては、エポキシ化大豆油、トリス(エポキシプロピル)イソシアヌレート、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリシジルエステルテレフタレート、4, 4'-スルホビスフェノール；ポリグリシジルエーテル、N-グリシジルフタルイミド、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル；3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシク

ロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシルスピロ[5, 5]-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキシド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンエポキシド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ジオクチルエポキシヘキサヒドロフタレート、ジ-2-エチルヘキシルエポキシヘキサヒドロフタレート等の脂環式エポキシ化合物等を挙げることができる。

I成分としての遮光剤は、光が高分子化合物の内部に達するのを防ぐ成分である。遮光剤の具体例としては、ルチル型酸化チタン(TiO₂)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化クロム(Cr₂O₃)、酸化セリウム(CeO₂)などを挙げることができる。

I成分としての金属不活性化剤は、キレート化合物を形成して樹脂中の重金属イオンをそれにより不活性化する成分である。金属不活性化剤の例としては、アシッドアミン誘導体、ベンゾトリアゾール、その誘導体等を挙げることができる

I成分としての消光剤は、エネルギー移動により高分子化合物において光励起したハイドロパーオキシドやカルボニル基などの官能基を不活性化する成分である。消光剤としては有機ニッケル等が知られている。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤を構成する好ましい組合せの一つは、スチレン系樹脂100重量部に対して、

(1) 式(I)で表わされる難燃剤、式中a、b、cはそれぞれ独立して1から3の整数を表わし；R₁、R₂、R₃は少なくとも一つのイソプロピル基またはアリール基を表わし、他のR₁、R₂、R₃はそれぞれ独立して水素原子またはイソプロピル基ではない炭素原子数1～

30のハロゲン不含アルキル基を表わし、R₁、R₂、R₃で表わされる置換基中の炭素原子数の合計は、芳香族リン酸エステルの1分子の平均で12から25である。また該難燃剤が異なった置換基を有する複数の芳香族リン酸エステルを含む場合には、該難燃剤の置換基R₁、R₂、R₃、は難燃剤全体の数平均で表わし、各芳香族リン酸エステルの重量分率と各芳香族リン酸エステルの置換基の炭素原子数の合計との積の和である。と、

(2) トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、(式(I)においてR₁、R₂、R₃が各ノニル基を表わす)からなる群から選ばれた難燃剤3から30重量部を含み、かつ、樹脂組成物に残留する芳香族ビニル単量体と芳香族ビニル単量体の二量体と三量体の合計含量が1重量%以下である。難燃剤樹脂組成物は、好ましくは、滴下型難燃剤樹脂組成物である。

置換基R₁、R₂、R₃の少なくとも1つが、イソプロピル基である難燃剤は、置換基の炭素原子数の合計が前記の要件を満たしている限り、その置換基がわずか1つのイソプロピル基以外はノニルフェニル基などすべてがアルキル基である難燃剤であってもよいし、あるいは全部で4から8までのイソプロピル基を有する難燃剤であってもよい。

置換基R₁、R₂、R₃の少なくとも1つがアリール基である難燃剤は、置換基の炭素原子数の合計が前記の要件を満たしている限り、その置換基がフェニル基

、ベンジル基、クミル基などのわずか1つのアリール基以外はノニルフェニル基などすべてアルキル基である難燃剤であってもよく、あるいは全体で前記の複数のアリール基を有する難燃剤であってもよい。前記アリール基の中でもとくに好みいのはフェニル基、ベンジル基、クミル基である。

本発明の樹脂組成物の上記好みい組合せにおいては、樹脂組成物中に残留する芳香族ビニル単量体と芳香族ビニル単量体の二量体と三量体（以後残留単量体およびオリゴマーとして引用する）の合計含量が1重量%以下であることが重要である。前記残留単量体およびオリゴマーは、燃焼時燃料として作用し、樹脂組成物の難燃性を低下させる。R₁、R₂、R₃の少なくとも1つがイソプロピル基および／も

も1つがイソプロピル基および／またはアリール基から選ばれる難燃剤と、トリス（ノニルフェニル）ホスフェートは、400℃での揮発減量が50重量%以下である。ビス（ノニルフェニル）フェニルfosfateなどの本発明の主要な特徴を備えた芳香族リン酸エステル単量体は、上記と同じ条件で50重量%以上の揮発減量である。滴下型難燃化機構においては、難燃性は気相における難燃剤の揮発減量に依存する。400℃での揮発減量が50重量%以上である難燃剤は、燃焼時優れた難燃性を示すので、難燃性は前記の残留単量体およびオリゴマーの含量に大きく依存しない。しかしこれらの難燃剤の中でも400℃で低揮発性の芳香族リン酸エステルは、前記残留単量体およびオリゴマーの含量に難燃性が大きく依存するので、前記残留単量体とオリゴマーの含量が所定量より少なくなると難燃性を顕著に改善することができることを本発明者は見出した。この事実はこれまで知られていなかったし、また、通常の知識からは予測することすらできなかった。この機構の理由は明らかではないが、イソプロピル基などのかさ高い基、アリール基などの剛直な基、あるいはトリス（ノニルフェニル）fosfateなどの置換基の炭素原子数の合計が25を越える芳香族リン酸エステル単量体は、400℃の揮発性が極端に低く、前記残留単量体およびオリゴマーの揮発量が前記難燃剤のそれを越えるので、樹脂組成物の難燃性は低下すると考えられる。

耐熱性の向上の観点から、本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤を構成する他の好ましい組合せは、スチレン系樹脂100重量部に対してポリフェニレンエーテルを1から10重量部、好ましくは3から8重量部と、前記難燃剤（1）と（2）からなる群から選択された難燃剤をスチレン系樹脂100重量部に対して1から20重量部含む滴下型難燃性樹脂組成物であり、かつ樹脂組成物中に残留する芳香族ビニル単量体と芳香族ビニル単量体の二量体と三量体の合計含量が1重量%以下のものである。

優れた滴下性を付与する観点から、本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤を構成するさらに好ましい組合せは、還元粘度 η_{sp}/C 0.3から0.6d l/g のポリフェニレンエーテルを還元粘度 η

sp/C 0.4から0.6d l/g のスチレン系樹脂100重量部に対して1から10重量部、好ましくは3から8重量部と、前記難燃剤（1）と（2）からなる群から選ばれた難燃剤をスチレン系樹脂100重量部に対して1から20重量部含む滴下型難燃性樹脂組成物であり、かつ樹脂組成物中に残留する芳香族ビニル単量体と芳香族ビニル単量体の二量体と三量体の合計含量が1重量%以下のものである。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤を含む樹脂組成物の製造法としては、ゴム変性スチレン系樹脂と他の熱可塑性樹脂を溶融し、該樹脂に本発明の難燃剤を添加し、次いで、同じ押出し機で混合物を溶融-混練する方法、スチレン系樹脂、他の熱可塑性樹脂、任意の本発明の難燃剤を含むマスターバッチを調製し、次いで該マスターバッチと残部のスチレン系樹脂または残部の本発明の難燃剤あるいは他の難燃剤とを混練する方法等がある。

特に、熱可塑性樹脂としてポリフェニレンエーテルを使用する製造法として次の方法が好ましい。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤とポリフェニレンエーテルとを必須成分として含む樹脂組成物の製造法の一つは、スチレン系樹脂を二つのバッチに分割し、スチレン系樹脂のこの二つのバッチのうちの一つとポリフェニレンエーテルとを含む第1の樹脂組成物を調製し、ポリフェニレンエーテルの量は該第1

の樹脂組成物に対して50重量%以上とし、該樹脂組成物を2軸押出機の前段において250℃から350℃の温度で溶融し、該第1の樹脂組成物をスチレン系樹脂の二つのバッチのうちの他のバッチと、本発明の難燃剤を含む第2の樹脂組成物と2軸押出機の後段において200℃から300℃の温度で溶融押出しするというものである。

前記方法においては、2軸押出機の前段で溶融されるスチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルを含む樹脂組成物が50重量%以上のポリフェニレンエーテル含量を有することが重要である。ポリフェニレンエーテル含量が50重量%未満であると、樹脂組成物にせん断力がかからいため、未溶融ポリフェニレンエーテルが生成する。

樹脂組成物と難燃剤は、樹脂組成物の溶融混合により互いに分離さ

れていることが好ましい。樹脂組成物を難燃剤の存在下に溶融すると、二つの成分の大きな粘度の差により未溶融物が生成する。具体例には50重量%以上のポリフェニレンエーテル含量をもつスチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルを含む樹脂組成物を250℃から350℃の温度で溶融する。引き続き、残りのスチレン系樹脂と本発明の難燃剤を200℃から300℃の温度で溶融する。

ポリフェニレンエーテルを含む樹脂組成物を250℃より低い温度で溶融すると、未溶融ポリフェニレンエーテルが生成する。ポリフェニレンエーテルを含む樹脂組成物を350℃より高い温度で溶融すると、スチレン系樹脂が分解を始める。本発明の難燃剤を200℃より低い温度で溶融すると、樹脂組成物の難燃剤との相溶性が低下し、難燃剤の相分離が生じて安定な押出しを実施することが困難となる。難燃剤を300℃より高い温度で溶融すると、難燃剤が揮発したり、分解して好ましくない。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤を含む樹脂組成物の製法において、2軸押出機としては好ましくは20から50のL/D比であり（ここでDはシリンダーの内径、Lはスクリュー長さを表わす）、2軸押出機の先端部から異なる距離に配設されたメインフィード開口部とサイドフィード開口部とを含む複数の開口部を有し、ニーディング部が複数のフィード開口部の間と、2軸押出機の先

端部とそれに最も近いフィード開口部との間にあり、各ニーディング部は3Dから10Dの長さを有する。

まず第一に、前記L/D比は好ましくは20から50である。L/Dが20より小さないと、溶融混練状態が悪く、未溶融ポリフェニレンエーテルが発生する。L/Dが50を越えると、押出機中の樹脂組成物の滞留時間が長くなり樹脂が劣化することがある。

第二に、2軸押出機は好ましくは押出機の先端部から異なる距離に2以上の供給用開口部を有する。

開口部が一つだけであると、高い溶融粘度のポリフェニレンエーテルと低い溶融粘度の本発明の難燃剤とが相分離する。そのため、2箇所以上開口部を備えていることが好ましい。具体的には、樹脂組成物

をメインフィード開口部で溶融し、次いで本発明の難燃剤をサイドフィード開口部を通じて供給する。

第三に、好ましくはニーディング部をメインフィード開口部とサイドフィード開口部との間、押出機の先端部とサイドフィード開口部との間に設け、またニーディング部の長さはそれぞれ好ましくは3Dから10Dである。ニーディング部の長さが3Dより短いと、溶融混練状態が悪くなり、ペントアップしたり、未溶融ポリフェニレンエーテルが発生する。ニーディング部の長さが10Dを越えると、樹脂組成物の押出機内の滞留時間が長くなり、樹脂組成物が劣化する。さらに、複数のサイドフィード開口部がある場合には、メインフィード開口部とサイドフィード開口部との間、異なるサイドフィード開口部の間、押出機の先端部とサイドフィード開口部との間のニーディング部は前記要件を満たす必要がある。

第四に、2軸押出機のニーディング部は、混練と混合状態を向上するための部分である。これは（1）特殊なミキシングエレメントを有するフルフライツクリュー部分と（2）逆ねじ部と、（3）ニーディングディスクあるいはニーディングブロックと呼ばれるミキシング部の少なくとも一つを含むものである。

特殊なミキシングエレメント（1）を有するフルフライツクリュー部は、ダ

ルメージスクリュー、フルーテッドミキシングエレメント、ユニメルトスクリュー、スパイラルバリヤスクリュー、ピンスクリュー、パイナップルミキサー、キャビティートランスファーミキサーなどのミキシングエレメントである。

逆ねじ部(2)は、樹脂流を抑え、背圧を発生させるように作用し、大きな混練能力を持つ部分である。

ニーディングディスクまたはニーディングブロックと呼ばれるミキシング部(3)は、互いに少し傾いた長円形ディスクの組合わせである。互いに90°傾いた長円形ディスクの組合わせは、推進力はないが、良好な混練力をもつ。互いに30°前方に傾いた長円形ディスクの組合わせは、推進力はあるが混練能は小さい。更に、ディスクの厚さは変えることができる。ディスクの厚みが厚くなると、混合能は小

さくなるが、混練またはせん断能は良好となる。ディスクの厚みが厚くなると推進力と混合能は大きくなるが、混練能力は小さくなる。

ニーディングディスクの形状は、三角むすび型の3条ディスク、2条ディスクなどでもよい。3条ディスクは浅溝であり、せん断が過大になるが、かみ合い部での分流／合流の機会が多いので、分配混合性が優れている。2条ディスクは、3条ディスクよりもせん断力は小さい。

ニーディングディスクは、その形状、角度、枚数、厚み等を変えることにより、その混合とニーディング特性を制御することができる。

第五に、前記2軸押出機は、2軸同方向回転押出機でも2軸異方向回転押出機でもよい。二つのスクリューは、非かみ合わせ型、部分かみ合わせ型あるいは完全かみ合わせ型でもよい。低いせん断力をかけて低温で均一な樹脂を得る場合には、異方向回転部分かみ合わせ型スクリューが好ましい。やや大きい混練力を要する場合には同方向回転完全かみ合わせ型スクリューが好ましい。さらに大きい混練力を要する場合には同方向回転完全かみ合わせ型スクリューが好ましい。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤を含む樹脂組成物の最も望ましい製造法は、ポリフェニレンエーテルと本発明の難燃剤を含む樹脂組成物を含むマスター・バッチを調製するかまたは必須成分としての前記樹脂組成物とスチレン系樹

脂および／またはゴム変性スチレン系樹脂を含むマスターバッチを調製し、該マスターバッチに最終樹脂組成物の残りの成分を加えて混合物を形成し、次いで該混合物を溶融混練することからなり、前記マスターバッチのガラス転移温度 (T_g) が70℃から100℃である。

前記マスターバッチを調製することが好ましい。前記マスターバッチを調製することなく、前記全成分を同時に溶融混練すると、あるいはポリフェニレンエーテル、難燃剤、スチレン系樹脂を含む樹脂組成物、またはポリフェニレンエーテルまたは難燃剤を含む樹脂組成物を複数ゾーンをもつ押出機で溶融し、次いで残りのスチレン系樹脂または難燃剤を溶融押出しすると、高い溶融粘度のポリフェニレンエーテルの未溶融物が発生するか、相分離し易い難燃剤が押出機から吹き出し、押出し安定性が低下する。したがって、高い溶融粘度のポリフェニレ

ンエーテル、低い溶融粘度の難燃剤、任意のスチレン系樹脂は、前記の問題点を解消するマスターバッチが調製される。

前記マスターバッチのガラス転移温度 (T_g) は、好ましくは70℃から100℃である。 T_g が100℃を越えると、マスターバッチは低い溶融粘度のスチレン系樹脂、難燃剤の存在下で完全に溶融せず、未溶融ポリフェニレンエーテルが生成するか、衝撃強度の低下をきたす。特に衝撃強度は混練条件に依存する。

一方、 T_g が70℃未満であると、マスターバッチは押出機に供給するときホッパーを詰まらせたり、押出し性が低下する。そのため、前記特定のマスターバッチを製造することにより、引き続く溶融押出しにおいて難燃剤の相分離を抑制して吐出量を上げても、十分な押出し安定性と高い生産性を保持し、また衝撃強度、耐熱性、流動性及び外観の向上を可能にする。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤を含む樹脂組成物の好ましい例は、ポリフェニレンエーテル (C成分)、N P D P、B N P P、T N P P等を含むアルキル置換芳香族リン酸エステル単量体 (A成分) およびポリジメチルシロキサン (D成分) を、未変性スチレン系樹脂30から70重量部とゴム変性スチレン系樹脂30から70重量部を含むスチレン系樹脂 (B成分) 100重量部に対して、それぞれ3から8重量部、3から8重量部、および0.1から2重量部含む

ものである。

前記組成物は、難燃性、特に滴下難燃性、連続成形性、成形性（流動性）、衝撃強度、耐熱性、成形体の表面硬度及び耐水光沢保持のバランス特性が優れている。

本発明のステレン系樹脂用低揮発性難燃剤を含む樹脂組成物は、たとえば、前記の各成分を市販の単軸押出機または2軸押出機により溶融混練することにより得ることができる。この操作の際、ヒンダードフェノール等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾールやヒンダードアミン等の紫外線吸収剤、すず系熱安定剤、無機系またはハロゲン系難燃剤、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、ガラス纖維等の強化材、染料や顔料等の着色剤等を必要に応じて樹脂組成物系に添加

することができる。

こうして得られた組成物は、射出成形機や押出機を用いて長期間連続成形することができる。このようにして得られた成形品は、難燃性（滴下型難燃性）、耐熱性、衝撃強度に優れている。

実施例

本発明を以下の実施例と比較例によりさらに記述するが、本発明はそれにより制限されるものではない。

以下の実施例と比較例における各種測定は、次の測定法あるいは測定機により行われた。

(1) 難燃剤と樹脂組成物の分析

(A) 樹脂組成物5gをメチルエチルケトン100mlに溶解し、次いで超遠心分離器(20,000 rpm、1時間)で分離した。次いで得られた上澄み液にメタノールを上澄み液の2倍量加え、樹脂成分を析出させた。次いで溶液部分と樹脂部分を超遠心分離器により相互に分離した。次に溶液部分をGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）[日本の東ソー（株）から入手できるクロマトグラフィー装置（RI屈折率検出器付き）：HLC-8020；カラム：東ソー（株）から入手できるG1000HXL（2セット使用）；移動相：テトラ

ヒドロフラン；流速：0.8 ml/min；圧力：60 kgf/cm²；温度：35°C (inlet)、40°C (oven)、35°C (RI)；サンプルループ：100 ml；サンプルの注入量：0.08 g/20 ml] で分析した。クロマトグラフィー上の各成分の面積比を各成分の重量分率と仮定し、この面積比からリン酸エステル及び残留する芳香族ビニル単量体と芳香族ビニル単量体の2量体および3量体の組成と含量を測定した。樹脂部分は、フーリエ変換核磁気共鳴装置 (プロトン-F T - N M R) により芳香族プロトン、または脂肪族プロトンの積分値の比を測定した。こうしてゴム変性、あるいは非変性スチレン系樹脂と芳香族ポリカーボネートやポリフェニレンエーテルなどの熱可塑性樹脂の量を測定した。

(B) 難燃剤の酸価

難燃剤中に残留する酸性物質の量の尺度として J I S - K 6 7 5 1 に準拠して酸価を測定した。

(C) 難燃剤の色相

日本油化学会制定の「基準油脂分析試験法」に準拠して G a r d n e r 法により難燃剤を色相を測定した。G a r d n e r 標準色の値が小さい程色相は薄い。

(D) 難燃剤の耐光性

難燃剤の評価のため難燃剤 30 g を 50 ml バイアル瓶に入れた。次にこのサンプルを島津製作所 (株) から入手できる S U N T E S T E R X F - 1 8 0 (光源：キセノンランプ) 中に 10 日間放置した。試験前後の色相と酸化の%変化を耐光性の指標として測定した。

(E) 難燃剤の耐熱変色性

耐熱変色性を評価するため、難燃剤 30 g を 50 ml バイアル瓶に入れた。このサンプルを 300°C の温度で 1 時間放置した。次に色相の%変化を耐熱変色性の指標として測定した。

(F) 難燃剤の粘度

B r o o k f i e l d E n g i n e e r i n g L a b o r a t o r i e s , Inc. (Stoughton, Massachusetts USA) か

ら入手できるBrookfield型粘度計により温度25°Cで難燃剤の粘度を測定した。

(G) 難燃剤中のアルミニウム、マグネシウム、ナトリウムおよびアンチモンの残留量

難燃剤中のアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム及びアンチモンの残留量を測定するため、難燃剤を「Encyclopedia of Chemical Technology」Third Edition, Volume 2, 「Atomic Absorption and Emission Spectroscopy」p621~623, 591, 155, 156 (A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons New York, 1978) に記載の原子吸光スペクトル法により分析した。

(H) 難燃剤の揮発性

日本国島津製作所から入手できるDT-40型熱分析装置により難燃剤を窒素気流中40°C/minの速度で加熱した。

揮発性の尺度として300°Cまたは400°Cでの重量減少量を測定した(熱重量天秤試験: TGA法)。

難燃剤を上記と同じ装置により窒素気流中に250°Cの温度で5分間放置した。残存量を揮発性の別の尺度として測定した。

(2) ゴム変性スチレン系樹脂の重量平均粒子径

ゴム変性スチレン系樹脂の重量平均粒子径については、樹脂組成物の超薄切片の透過型電子顕微鏡によりゴム粒子(ブタジエン重合体粒子)を測定した。ゴム変性スチレン系樹脂の重量平均粒子径は、次式から計算した。

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

(ここで、 D_i はブタジエン重合体粒子の粒子径測定値、 N_i は粒子径 D_i をもつ測定したブタジエン重合体粒子の数を表わす)

(3) ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/C

ゴム変性スチレン系樹脂1gをメチルエチルケトン18mlとメタノール2m

Iとの混合物に添加した。次いで混合物を25℃の温度で振とうした。次に混合物を5℃の温度、18,000 rpmで30分間遠心分離にかけた。得られた上澄み液を取り出した。樹脂分をメタノールで析出させ次いで乾燥した。

こうして得られた樹脂0.1gをゴム変性ポリスチレンに対してはトルエンで、またゴム変性アクリロニトリルースチレン共重合体樹脂に対してはメチルエチルケトンで溶解し、0.5g/dl溶液を調製した、次にこうして得られた溶液10mlをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れた。この溶液について30℃の温度で落下時間T₁（秒）を測定した。純トルエン、または純メチルエチルケトンについても同じ粘度計で落下時間T₀を測定した。還元粘度は次式から算出した。

$$\eta_{sp}/C = (T_1/T_0 - 1)/C$$

Cは樹脂濃度 (g/dl) を表わす。

ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/C の評価については、ポリフェニレンエーテル0.1gをクロロホルムに溶解して0.5g/dl溶液を調製し、上記と同じ方法で測定した。

(4) アイソット衝撃強度

アイソット衝撃強度は、ASTM-D256に準拠してVノッチ付き、1/8インチ試験片で温度23℃で測定した。

(5) 面衝撃強さ

面衝撃強さは、ASTM-D1709に類似の方法により温度23℃で測定した。具体的には、デュポン衝撃試験機（東洋精機製作所から入手可）を使用した。撃芯先端直径が9.5mm、長さ5.2mmのダート（重量200g）を直径9.5mm、穴深さ4.0mmのパッド上の成形品（70mm角、2mm厚）の表面に接触させた。最高50cmの高さから成形品上に荷重を落下させた。成形品の50%が破壊される荷重の重量を50%破壊荷重とした。次に50%破壊荷重に落下荷重の重量を乗じて面衝撃強度（単位1kgcm）としての50%破壊エネルギーを算出した。

(6) 剛性

剛性の尺度としてASTM-D790に準拠して曲げ弾性率を測定した。

(7) 引張強さと引張伸度

引張強さと引張伸度をASTM-D638に準拠して測定した。

(8) 熱変形温度

耐熱性の尺度としてASTM-D648に準拠して熱変形温度を測定した（試験荷重：18.5 kg/cm²、1/4インチ厚試験片）

(9) Vicat軟化温度

耐熱性の尺度としてASTM-D1525に準拠してVicat軟化温度を測定した。

(10) メルトフローレート (MFR)

溶融流動性の指標としてASTM-D1238に準拠してメルトフローレートを測定した。荷重5 kg、溶融温度200°Cで、10分間

あたりの押出速度(g/10分)を測定した。

(11) 光沢

光沢の評価については、ASTM-D523に準拠して60°の入射角での鏡面光沢度を測定した。

(12) 難燃性

UL-サブジェクト94に準拠し、1/8インチ試験片を用いて、VB (Vertical Burning) 法により難燃性を評価した。

UL-サブジェクト94に記述された方法の詳細については、たとえばU.S.P. 4, 966, 814号を参照できる。

米国のAtlas Electric Devices Co. から入手できるATLAS Cone Calorimeter IIを用いて、ASTM-E1354に準拠して発熱速度を測定した。この測定は、照射熱量50 kW/m²で行った。サンプルを水平に設置した。サンプルの面積は0.006 m²であった。

(13) 樹脂組成物の揮発性 (熱重量天秤試験: TGA法)

日本国島津製作所から入手できるDT-40型熱分析装置を用いて、窒素気流

中10℃/分の速度で樹脂組成物を加熱した。重量減少量が1重量%に達する温度を樹脂組成物の揮発性の尺度として測定した。

(14) 成形品の耐光性

耐光性試験機として米国ATLAS Electric Devices Co. から入手できるATLAS C135W Weatherometerを用いて、JISK7102に準拠して耐光性試験を行った。

サンプルに試験機内部温度55℃、湿度55%、雨無し条件で300時間キセノン光(波長: 340nm、エネルギー: 0.30W/m²)を照射した。試験前後での成形品の色差△Eを、日本国スガ試験機(株)から入手できるSM-3型、SMカラーコンピューターを用いてL.a.b.法で測定し、色調変化を評価した。カラー変化が小さい程、耐光性が高い。

(15) 樹脂組成物の成形品の%熱収縮

圧縮成形または射出成形により得られた樹脂組成物の1/8インチ厚の成形品を170℃の熱風乾燥機内に15分間放置した。次いで、下記式により成形品の寸法変化から%熱収縮S(%)を算出した。

$$S = (L_0 - L) \times 100 / L_0$$

(ここでL₀は加熱前の寸法、Lは加熱後の寸法を表わす)

(16) 成形品の耐水光沢保持性

耐水性の評価については、成形品を80℃の恒温水中に24時間静置した。試験前後の光沢の変化(△G)を耐水性の指標として測定した。△Gが小さい程、熱水による光沢変化は小さい。

(17) 成形品の表面硬度

成形品の表面硬度の指標としてJIS-K5400に準拠して鉛筆硬度(鉛筆引っかき値)を測定した。

(18) 混練性

混練性の評価には次のパラメーターを用いた。

$$\begin{aligned} \text{混練パラメーター} &= (\text{押出量因子}) / (\text{スクリューの周速度}) \\ &= Q / D^2 / \pi N D \end{aligned}$$

ここで、Qは押出量 (kg/h) 、Nはスクリューの回転数 (r.p.m) 、Dはシリンダーの内径 (mm) を表わす。

(19) ガラス転移温度 (Tg)

島津製作所から入手できるDT-40型熱分析装置を用いてサンプルを窒素気流中で10°C/minの昇温速度で400°Cまで加熱した。ガラス転移温度をDSC法で測定した。

実施例および比較例で用いた各成分としては、以下の化合物を用いた。

(a) 芳香族リン酸エステル (A成分)

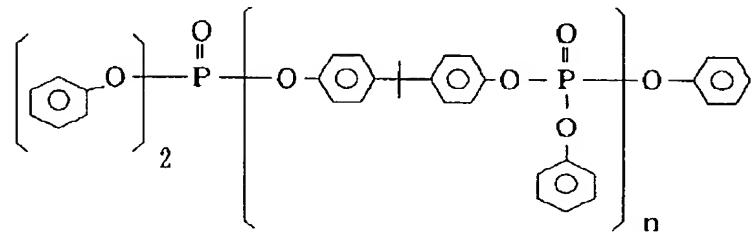
(1) トリフェニルホスフェート (TPP)

市販の芳香族リン酸エステル [大八化学工業(株)から入手できる商品名TPP(以下TPPという)]を用いた。

TPPの置換基の炭素原子数の合計は、平均で0であり、リン含量は9.5重量%であった。

(2) 芳香族リン酸エステルオリゴマー (fr-1)

ビスフェノールAから誘導された市販のオリゴマー状芳香族リン酸エステル [大八化学工業(株)から入手できる商品名:CR741(以下fr-1という)]を用いた。GPC分析によると、該芳香族リン酸エステルオリゴマーは、以下の式で表されるTPP-A-ダイマー (n=1) とTPP-A-オリゴマー (n>2) およびトリフェニルホスフェート (TPP) を重量比でそれぞれ84.7/13.02/2.3で含んでいる。リン含量は9.4重量%であった。



(3) アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体 (FR-1) の製造

ノニルフェノール287.3重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフラスコに秤り取った。オキシ塩化リン100

重量部（モル比1.0）を1時間かけて90℃の温度で前記混合物に滴下した。次いで得られた中間体にフェノール61.4重量部（モル比1.0）添加してさらに反応させた。反応を完結させるため、反応系を徐々に加熱し、最終的に180℃まで上げてエステル化を完結させた。得られた反応生成物を冷却し、水洗して触媒と塩素を除去し、リン酸エステル混合物（以下FR-1という）を得た。こうして得られた混合物をGPC（ゲルパーキエーションクロマトグラフィー；東ソ（株）から入手できるHLC-8020（移動相：テトラヒドロフラン））で分析した。その結果、前記混合物は、ビス（ノニルフェニル）フェニルfosフェート（以下、BNPPという）、トリスノニルフェニルfosフェート（以下、TNPPという）、ノニルフェニルジフェニルfosフェート（以下、NDPPと

いう）およびノニルフェノールを重量比77.8/11.3/8.4/2.5で含んでいることがわかった。

置換基の炭素原子数の合計は、平均で17.9であり（ $18 \times 0.778 + 27 \times 0.113 + 9 \times 0.084 = 17.9$ ）、またリン含量は5.5重量%であった。

芳香族リン酸エステル単量体混合物（FR-1）を蒸留し、次いで液体クロマトグラフィーで分別してBNPPを得た。

（4）各種アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体の製造

FR-1の製造法において、市販のアルキルフェノールまたは「ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY」Third Edition, Volume 2「ALKYLPHENOLS」P72-96（A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, John Wiley & Sons, New York 1978）に記述された方法で得られた各種アルキルフェノールをオキシ塩化リンに対するモノ比を制御して各種アルキルフェノールを合成した。これらのアルキルフェノールの精製は、前記の洗浄、蒸留または液体クロマトグラフィーによる分別により行った。表1に各種フェノールを示す。

(b) 热可塑性樹脂

(1) ゴム変性スチレン系樹脂 (HIPS)

ポリブタジエン ((シス-1, 4結合/トラン-1, 4結合/ビニル-1, 2結合重量比 95/2/3)、商品名: Nipol 122 OSL、日本ゼオン(株)から入手できる) を以下の混合物に溶解して均一な溶液を調製した。

ポリブタジエン	10.5 重量%
スチレン	74.2 重量%
エチルベンゼン	15.0 重量%
α -メチルスチレン 2量体	0.27 重量%
t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート	0.03 重量%

前記混合物を搅拌機付の直列4段式反応機に連続的に供給した。こうして前記混合物を第1段階において搅拌速度 190 rpm、温度

126°C、第2段階において搅拌速度 50 rpm、温度 133°C、第3段階において搅拌速度 20 rpm、温度 140°C、そして第4段階において搅拌速度 20 rpm、温度 155°C で重合させた。引き続き、得られた固体含量 73% の重合溶液を脱気装置に導き、未反応单量体や溶媒を除去し、ゴム変性スチレン系樹脂(以下、HIPS-1 という)を得た。次にこのようにして得たゴム変性スチレン系樹脂を分析した。その結果、ゴム変性スチレン系樹脂は、ゴム含量 12.1 重量%、重量平均粒子径 1.5 μ m、還元粘度 η_{sp}/C 0.53 dl/g であった。

重合開始剤と連鎖移動剤の量と、重合温度を変化させて還元粘度 η_{sp}/C の異なるゴム変性スチレン系樹脂を調製した。その結果を表8に示す。

さらに、ゴム種、ゴム含量、ゴム重量平均粒子径、還元粘度 η_{sp}/C が異なる各種のHIPSを調製した。具体的には、前記製法においてゴム成分として前記のブタジエンの代わりにスチレン-ブタジエンブロック共重合体 ((スチレン/ブタジエン重量比 = 40/60)、シス-1, 4結合/トランス-1, 4結合/ビニル-1, 2結合重量比 = 37/50/13) を用い、また搅拌速度を変えてゴムの重量平均粒子径を制御し、さらに α -メチルスチレン 2量体の量を変え

て生成物の還元粘度を制御した。このようにして得られたHIPSはゴム含量15.0重量%、ゴム重量平均粒子径0.34μm、還元粘度 η_{sp}/C 0.68dl/gであった(以下HIPS-7という)。

HIPS-1の製法において、スチレンの一部を α -メチルスチレンまたはブチルアクリレートと置換して共重合HIPS(以下、それぞれMS-HIPSまたはBA-HIPSという)を調製した。MS-HIPSおよびBA-HIPSの共重合性单量体(α -メチルスチレンまたはブチルアクリレート)含量は4重量%であった。

(2)ゴム非変性スチレン系樹脂

スチレン80重量部、エチルベンゼン20重量部、開始剤としての1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.03重量部の混合物を2.51/hの速度でコイ

ル型完全混合型反応機に連続的に供給し、反応混合物を150℃、平均滞留時間2時間、重合体固形含量48%の条件で重合させた。引き続き重合溶液を230℃の脱気装置に導き、未反応单量体と溶媒を除去し、ポリスチレンを得た。こうして得られたポリスチレンは、重量平均分子量160,000、数平均分子量76,000であった(以下GPPS-2という)。

上記製法において、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタンを添加し、あるいは重合温度を上げて分子量のより低いポリスチレンを調製した。その結果は表9および12に示す。

(3)ゴム非変性共重合体スチレン系樹脂

スチレン8.0重量部、メタクリル酸2.0重量部、エチルベンゼン20重量部、n-ドデシルメルカプタン0.02重量部および開始剤としての1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.03重量部からなる混合物を2.51/hの速度でコイル型完全混合型反応機に連続的に供給し、反応混合物を150℃、平均滞留時間2時間、重合体固形含量47%の条件で重合させた。引き続き重合溶液を230℃の脱気装置に導き、未反応单量体と溶媒を除去し、スチレン-メタクリル酸共重合体を得た。こうして得

られた共重合体は、ステレン/メタクリル酸重量比96/4、重量平均分子量20,000、および数平均分子量63,000であった（以下SMAAという）。

前記製法において、共重合性单量体としてメタクリル酸、無水マレイン酸、 α -メチルスチレン、またはブチルアクリレートを使用し、また溶媒としてのエチルベンゼンの量を減らし、あるいは重合温度を上げてより高い分子量の共重合体を調製した。前記製法において、連鎖移動剤として用いたn-ドデシルメルカプタンの量を増やし、あるいは重合温度を上げてより低い分子量の共重合体を調製した。さらに、仕込み重合成分の比を変えて重合組成物比を制御した。その結果を表9に示す。

(4)ポリフェニレンエーテル (PPE) の製造

底部に酸素吹き込み口、内部に冷却用コイルと攪拌用プレートを備

えたステンレススチール製反応機内部を窒素で十分に置換した。

次に、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1,110g、およびトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合物に溶解した2,6-キシレノール8.75kgを反応機に充填した。反応混合物を反応機内温度を30℃に制御しながら、酸素を吹き込みつつ攪拌して90分間重合させた。重合完結後、分離した重合体を瀘過した。こうして得られた重合体にメタノール/塩酸混合物を添加して重合体中に残留する触媒を分解した。重合体をメタノールで十分に洗浄し、次いで乾燥して粉末状ポリフェニレンエーテルを得た（以下PPE-1という）。この生成物の還元粘度 η_{sp}/C は0.41dl/gであった。

前記の製法において、使用する触媒の量あるいは重合時間をポリフェニレンエーテル製造時に制御して還元粘度の異なるポリフェニレンエーテルを調製した。その結果を表10に示す。

(5)芳香族ポリカーボネート (PC)

市販のビスフェノールA型ポリカーボネート（日本国三菱化学（株）から入手できるノバレックス8025A）を用いた（以下PCということもある）。

(6) A B S樹脂 (A B S)

市販のA B S樹脂 (アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン=26/14/60重量) を用いた (以下A B Sということもある)。

(7)ポリエチレン (P E)

市販の低密度ポリエチレンを用いた。

(8)ポリプロピレン (P P)

市販の未変性ポリプロピレンを用いた。

(9)ポリアミド (P A)

市販のポリアミド6を用いた。

(10)ポリエチレンテレフタレート (P E T)

市販のポリエチレンテレフタレートを用いた。

(c) ポリオルガノシロキサン

表16に示すように動粘度が異なるポリジメチルシロキサンを用いた。

(d) 耐光性改良剤

(1)紫外線吸収剤

チバガイギー社から入手できるベンゾトリアゾール紫外線吸収剤 (商品名: チヌビンP (以下UVAという)) を用いた。

(2)ヒンダードピペリジン光安定剤

チバガイギー社から入手できるヒンダードピペリジン光安定剤 (商品名: チヌビン770 (以下HALSという)) を用いた。

(3)遮光剤

市販の酸化チタン (TiO₂) 粉末 (石原産業(株)から入手できる; 平均粒径: 0.2 μm (以下TiO₂という)) を用いた。

(4)酸化防止剤

チバガイギー社から入手できる酸化防止剤 (商品名: イルガノックス1076 (以下AOという)) を用いた。

(e) 難燃剤

(1)ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂としてテトラブロモビスフェノールAエポキシオリゴマー（以下BEOという）を用いた。

(2)三酸化アンチモン

市販の三酸化アンチモン（以下 Sb_2O_3 という）を難燃助剤として用いた。

以下の実施例、比較例及び表で用いたスチレン系樹脂は、以下の略語が用いられている。

HIPS：ゴム変性ポリスチレン

HIPS-1：ゴム含量12.1重量%、ゴム重量平均粒子径1.5
 μm 、還元粘度 $\eta_{sp}/C 0.53 d1/g$ のポリブ
 タジエンゴム変性ポリスチレン

HIPS-2：ゴム含量12.1重量%、ゴム重量平均粒子径1.5
 μm 、還元粘度 $\eta_{sp}/C 0.79 d1/g$ のポリブ
 タジエンゴム変性ポリスチレン

HIPS-3：ゴム含量12.1重量%、ゴム重量平均粒子径1.5
 μm 、還元粘度 $\eta_{sp}/C 0.60 d1/g$ のポリブ

タジエンゴム変性ポリスチレン

HIPS-4：ゴム含量12.1重量%、ゴム重量平均粒子径1.5
 μm 、還元粘度 $\eta_{sp}/C 0.58 d1/g$ のポリブ
 タジエンゴム

HIPS-5：ゴム含量12.1重量%、ゴム重量平均粒子径1.5
 μm 、還元粘度 $\eta_{sp}/C 0.40 d1/g$ のポリブ
 タジエンゴム変性ポリスチレン

HIPS-6：ゴム含量12.1重量%、ゴム重量平均粒子径1.5
 μm 、還元粘度 $\eta_{sp}/C 0.35 d1/g$ のポリブ
 タジエンゴム変性ポリスチレン

HIPS-7：ゴム含量15重量%、ゴム重量平均粒子径0.3 μm 、
 還元粘度 $\eta_{sp}/C 0.68 d1/g$

GPPS：ゴム非変性ポリスチレン

G P P S - 1 : 重量平均分子量 212,000、数平均分子量
87,000のゴム非変性ポリスチレン

G P P S - 2 : 重量平均分子量 160,000、数平均分子量
76,000のゴム非変性ポリスチレン

G P P S - 3 : 重量平均分子量 135,000、数平均分子量
71,000のゴム非変性ポリスチレン

G P P S - 4 : 重量平均分子量 101,000、数平均分子量
59,000のゴム非変性ポリスチレン

S M A A : スチレン-メタクリル酸共重合体

S M A A - 1 : スチレン/メタクリル酸 = 92/8 (重量)

重量平均分子量 : 200,000

数平均分子量 : 85,000

S M A A - 2 : スチレン/メタクリル酸 = 93/7 (重量)

重量平均分子量 : 110,000

数平均分子量 : 55,000

S M A A - 3 : スチレン/メタクリル酸 = 96/4 (重量)

重量平均分子量 : 122,000

数平均分子量 : 63,000

S M A : スチレン-無水マレイン酸

S M A - 1 : スチレン/無水マレイン酸 = 92/8 (重量)

重量平均分子量 : 248,000

数平均分子量 : 113,000

S M A - 2 : スチレン/無水マレイン酸 = 85/15 (重量)

重量平均分子量 : 203,000

数平均分子量 : 97,000

実施例1～5および比較例1～6

表1に記載した各種芳香族リン酸エステル単量体を窒素気流中に250℃、5分間静置し、次いで熱重量天秤試験法により残存量を測定した。その結果を表1

と図1に示す。

表1と図1は、置換基R₁、R₂、R₃の炭素原子数の合計が全体として平均で12以上である芳香族リン酸エステル単量体は、優れた不揮発性を示すことを明らかにしている。

実施例No.	置換基の炭素 原子数の合計	表 1 アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体	
		名 称	不揮発性 250°C、5分 保持後の残存量
比較例1	0	TPP : トリフェニルfosfate	14
比較例2	3	TCP : トリクロレジルfosfate	52
比較例3	6	TXP : トリキシレニルfosfate	65
比較例4	9	NPPD : ノニルフェニルジフェニルfosfate	75
実施例1	12	DPPD : ドデシルフェニルジフェニルfosfate	95
実施例2	15	PDDP : ペンタデシルジフェニルfosfate	96
実施例3	18	BNPP : ビス(ノニルフェニル)フェニルfosfate	96
実施例4	20	ODDP : オクタデシルフェニルジフェニルfosfate	96
実施例5	25	BONP : ビス(オクチルフェニル)ノニルフェニルfosfate	97
比較例5	27	TNPP : トリス(ノニルフェニル)fosfate	97
比較例6	30	BNDP : ビス(ノニルフェニル)ドデシルフェニルfosfate	97

実施例6～10および比較例7～13

HIPS-1、GPPS-1および表2に記載した芳香族リン酸エステルを7

0/30/7の重量比で機械的に混合した。次にこの各混合物を東洋精機製作所(株)から入手できるラボプラストミルで温度220℃、50r.p.m.、5分間溶融した。こうして得られた各樹脂組成物を圧縮成形して難燃性を評価するための1/8インチ厚試験片を調製した。こうして得られた各試験片を上記の測定法により残留スチレン単量体、スチレンの2量体と3量体(残留単量体とオリゴマー)の全含量について測定した。その結果、前記残留単量体とオリゴマーは、すべての試験片から1.1から1.5重量%の量で検出された。さらに、T P P、f_r-1およびB N P Pをそれぞれ窒素気流中で40℃/minの昇温速度で加熱した。温度と重量減少量との関係を熱重量天秤試験法により測定した。その結果を表2と図2に示す。

表2と図2は、芳香族リン酸エステル単量体の置換基の炭素原子数の合計が平均で12から25である試験片は、難燃性と不揮発性とのバランス特性が優れていることを示している。

芳香族リン酸エステル単量体と比較して、芳香族リン酸エステルオリゴマーは、燃焼初期の400℃での揮発量が小さく、難燃性が劣る。さらに特定のアルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体は、300℃以下の成形温度では不揮発性を維持し、燃焼初期に効果的に揮発して優れた難燃性を付与する。

実施例No.	置換基の炭素 原子数の合計	名称	アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体				UL94 判定	
			重量減少量 (TGA法)		平均消炎 時間(秒)	難燃性 滴下		
			300°C	400°C				
比較例7	0	TPP	32	100	14	有	V-2	
比較例8	3	TCP	29	100	13	有	V-2	
比較例9	6	TXP	23	100	13	有	V-2	
比較例10	9	NPDPP	18	95	13	有	V-2	
実施例6	12	DPPD	13	83	13	有	V-2	
実施例7	15	PDDP	8	78	13	有	V-2	
実施例8	18	BNPP	3	65	14	有	V-2	
実施例9	20	ODDP	3	60	14	有	V-2	
実施例10	25	BONP	3	52	15	有	V-2	
比較例11	27	TNPP	2	23	28	有	HB*	
比較例12	30	BNDP	1	15	41	有	HB*	
比較例13	47	BNPP	1	8	40	有	HB*	

実施例11～14および比較例14～17

表3に記載の樹脂組成物とBNPPを実施例6と同様に処理して難燃性を評価するため試験片を調製した。その結果を表3に示す。こうして得られた各試験片

HB* : UL-94により難燃性について評価した場合、V-0、V-1、V-2のいずれにも属さないランク (以下同じ)
 V-2 : UL-94により難燃性について評価した場合、着火後溶融滴下により消火する (以下同じ)

を上記の測定法により残留スチレン単量体およびスチレンの2量体と3量体の全含量について測定した。その結果、前記残留単量体とオリゴマーが、すべての試験片から1.1から1.5重量%の量で検出された。

表 3

実施例No.	樹脂組成物(重量比)			難燃性(自己滴下消火性)		
	樹脂	BNPP	溶融混練料	時間(秒)	滴下	判定
比較例14	PE	100	7	相分離	≥60	有
比較例15	PP	100	7	相分離	≥60	HB*
比較例16	PA	100	7	良好	50	HB*
比較例17	PET	100	7	相分離	55	HB*
実施例11	HIPS-1	100	7	良好	20	有
実施例12	PE	12				
	HIPS-1	100	7	良好	21	有
	PP	12				
実施例13	HIPS-1	100	7	良好	15	有
	PA	12				
実施例14	HIPS-1	100	7	良好	16	有
	PET	12				
						V-2

実施例15～18および比較例18～25

表4に記載の芳香族リン酸エステルをHIPS-1とGPPS-1の70/30混合物からなるスチレン系樹脂と混合して得られた組成物を実施例6と同様の方法で処理して試験片を作製し、MFR、アイゾット衝撃強度、Vicat軟化温度および難燃性について評価した。その結果を表4および図3、4に示す。こうして得られた各試験片について、上記の測定法により残留するスチレン単量体とスチレンの2量体、3量体の全含量を測定した。その結果、前記残留単量体およびオリゴマーがすべての試験片において1.1から1.5重量%の量で検出された。

表4と図3、4は、本発明の芳香族リン酸エステル(BNPP)が難燃性と物理的特性とのバランス特性に優れている一方、TNPPと芳香族リン酸エステルオリゴマー(f_r-1)は、BNPPと全く同量使用しても難燃性が低下し、また、多量使用すると耐熱性と衝撃強度が低下することを示している。

樹脂組成物	実施例				表 4				比較例			
	15	16#	17#	18	18	19	20	21	22	23	24	25
HIPS-1	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
GPPS-1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
芳香族リン酸エステル					TNPP (トリス(ノニルフェニル)フォスフェート)				fr-1 (芳香族リン酸エス			
添加重量部	3	5	6	8	3	5	6	8	3	5	6	8
成形品の評価												
難燃性												
平均消炎時間 (秒)	25	20	16	8	45	40	36	26	69	51	42	29
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	V-2	V-2	V-2	V-2	HB*	HB*	HB*	HB*	HB*	HB*	HB*	HB*
MFR (g/10min)	10.1	11.8	14.0	18.4	7.6	10.5	12.0	14.9	6.9	10.0	11.2	13.9
アイソット衝撃強度 (kgcm/cm)	9.3	8.7	8.4	7.8	9.3	8.6	8.2	7.5	8.8	8.1	7.8	7.0
Vicat軟化温度 (°C)	101	96	94	89	102	97	95	90	103	98	96	91

: 好ましい実施例を示す (以下同じ)

実施例19、20および比較例26、27

表5に記載の各芳香族リン酸エステル単量体を上記の試験法により耐光性について試験した。その結果を表5に示す。

表5は、イソプロピル基を含む芳香族リン酸エステル単量体は高粘度で、耐光性試験において色相と酸価の変化率が大きいことを示している。

表 5

実施例No.	置換基の炭素 原子数の合計	アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体			耐光性試験前後の変化率(%)		
		名 称	粘度25°C (c s)	色相 (H-R+)	酸 値 (mg KOH/g)	熱 变 色 (300°C, 1hr)	
実施例19#	18	ビス(ジニルフェニル)フェニル フォスフェート	1,900	250	16	300	
比較例26	18	トリス(ジイソプロピルフェニル) フォスフェート	18,000	5,000	257	6,000	
比較例27	18	トリス(フェニルフェニル) フォスフェート	15,000	3,500	160	4,600	
実施例20	16	ビス(イソブチルフェニル)ジ イソブチルフェニルフォスフェート	7,000	300	51	450	

実施例21~23および比較例28、29

表6に記載の芳香族リン酸エステルと、HIPS-1とGPPS-1の70/30混合物からなるスチレン系樹脂100重量部とを混合して得られた組成物を実施例6と同様の方法で処理して試験片を作製し、MFR、アイゾット衝撃強度、Vicat軟化温度および難燃性について評価した。その結果を表6に示す。こうして得られた各試験片を、上記の測定法により残留するスチレン単量体およびスチレンの2量体、3量体の全含量について測定した。その結果、前記残留分はすべての試験片において1.1から1.5重量%の量で検出された。

表6は、アルキル基が1個だけ置換した芳香環を複数もつリン酸エステル単量体は、芳香族リン酸エステルの置換基の炭素原子数の合計が同じでも長鎖アルキル基が1個だけ置換した芳香環を1個だけもつ芳香族リン酸エステル単量体よりも耐熱性が優れていることを示している。また、ヒドロキシル基を含む芳香族リン酸エステルが耐熱性に優れていることもわかる。

樹脂組成物	比較例			表 6	実施例
	28	29	21	22#	
HIPS-1	70	70	70	70	70
GPPS-1	30	30	30	30	30
芳香族リン酸エスチルの 添加重量部	7	7	7	7	7

成形品の評価	置換基の炭素原子数の合計				
	(TPP)	7472-1	7473-1	7474-1	7475-1
難燃性	0	9	18	18	18

難燃性	平均消炎時間(秒)				
	火種の滴下 UL-94判定	MFR (g/10min)	アイソジット衝撃強度 (kgcm/cm)	Vicat軟化温度(°C)	1重量%減少温度(°C)
有	UL-94判定	20	8.4	87	208
V-2	V-2	18	8.4	89	231
V-2	V-2	21	8.0	84	280
V-2	V-2	16	8.1	92	281
V-2	V-2	14	7.8	95	278

実施例24~33

FR-1を精製してBNPPを分離する際の精製条件を異にして得られた芳香族リン酸エスチル単量体(表7に記載)を上記の方法により耐熱変色性について試験した。

表7に記載の芳香族リン酸エステルを、HIPS-1とGPPS-1の70/30混合物からなるスチレン系樹脂100重量部と混合して得られた組成物を実施例6と同様に処理して試験片を作製し、MFR、アイゾット衝撃強度、Vicat軟化温度、および難燃性について評価した。その結果を表7に示す。

こうして得られた各試験片を、上記の測定法により残留するスチレン単量体およびスチレンの2量体、3量体の全含量について測定した。その結果、前記残留分はすべての試験片において1.1から1.5重量%の量で検出された。

表7は、残留アルミニウムと出発材料としてのノニルフェノールの量が多い程、あるいは酸価が高い程、樹脂組成物は熱変色し易く、また、その難燃性と耐熱性が低いことを示している。また、ヒンダードフェノール酸化防止剤を使用すると耐熱変性が向上することもわかる。

樹脂組成物	表 7 実施例							
	24	25	26	27	28#	29#	30	31
HIPS-1	70	70	70	70	70	70	70	70
GPPS-1	30	30	30	30	30	30	30	30
芳香族リン酸エスチル (BNPP) の添加重量部	7	7	7	7	7	7	7	7
アルミニウム含量(ppm)	59	58	61	57	60	1.4	723	985
ノニルフェノール含量(%)	1.5	1.0	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4
酸 値 (mg KOH/g)	1.0	1.1	1.0	1.5	0.3	0.2	0.2	0.4
酸化防止剤含量(AO) (ppm)	0	0	0	0	0	0	0	500
耐熱変色性 (%変化率)	12,000	3,000	600	6,600	300	200	600	700
成形品の評価								
難燃性								
平均消炎時間 (秒)	12	12	12	13	10	11	13	12
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
MFR (g/10min)	1.6	1.5	1.4	1.5	1.4	1.4	1.5	1.6
アイソックト衝撃強度 (kgcm/cm)	8.1	8.7	8.8	8.6	8.9	8.8	8.7	8.8
Vicat軟化温度 (°C)	92	94	95	93	96	97	96	93

実施例 34 ~ 39

BNPP 6 重量部を表 8 に記載の還元粘度を有する HIPS 100 重量部と混合して得られた組成物を実施例 6 と同様に処理して試験片を作製し、MFR、ア

インゾット衝撃強度、Vicat軟化温度、および難燃性について評価した。その結果を表8に示す。

こうして得られた各試験片を、上記の測定法により残留するスチレン単量体およびスチレンの2量体、3量体の全含量について測定した。その結果、前記残留単量体およびオリゴマーはすべての試験片において1.1から1.5重量%の量で検出された。

表8は、HIPSの分子量の指標としての還元粘度 η_{sp}/C が小さい程、滴下難燃性が優れていることを示している。特に、 η_{sp}/C が0.4から0.6のとき、溶融流動性、衝撃強度および難燃性のバランス特性に優れている。

樹脂組成物	表 8 実 施 例					
	34	35	36#	37#	38#	39
HIPS-2	0.79	100				
HIPS-3	0.60	100				
HIPS-4	0.58		100			
HIPS-1	0.53			100		
HIPS-5	0.40			100		
HIPS-6	0.35				100	
B N P P		6	6	6	6	6

成形品の評価

難燃性

平均消炎時間 (秒)	25	23	18	15	12	10
火種の滴下	有	有	有	有	有	有
U L - 94 判定	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
M F R (g/10min)	10	11	12	13	14	17
アイソジット衝撃強度 (kgcm/cm)	13	11	10	9	8	5
Vicat軟化温度 (°C)	95	95	95	94	94	94

実施例 40 ~ 50

表9に記載のHIPS-1/GPPSの70/30混合物からなるスチレン系樹脂あるいはゴム非変性共重合体スチレン系樹脂100重量部にB N P P 7重量部を配合して得られた組成物を実施例6と同様に処理して試験片を作製し、M F R、アイソジット衝撃強度、V i c a t 軟化温度、および難燃性について評価した。その結果を表9に示す。

こうして得られた各試験片を、上記の測定法により残留するスチレン単量体およびスチレンの2量体、3量体の全含量について測定した。その結果、前記残留

単量体およびオリゴマーはすべての試験片において1.1から1.5重量%の量で検出された。

表9は、低分子量のGPPSは、他のものより滴下型難燃性に優れていることを示している。特に、重量平均分子量が130,000から220,000のGPPSを使用すると溶融流動性、衝撃強度、および難燃性のバランス特性に優れている。さらにメタクリル酸または無水マレイン酸の共重合により得られたスチレン系樹脂は、耐熱性に優れている。さらに α -メチルスチレンまたはブチルアクリレートと共に重合したスチレン系樹脂は、滴下型難燃性に優れている。

表9において、実施例40は、参考のため引用されたもので、実施例22と同じである。

表 9 実施例

樹脂組成物	特 性	4.0	4.1#	4.2#	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	5.0
HIPS-1	重量平均分子量	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
GPPS-1	212,000	30										
GPPS-2	160,000		30									
GPPS-3	135,000			30								
GPPS-4	101,000				30							
SMAA-1	メタクリル酸含量					30						
SMAA-2	8%						30					
SMAA-3	7%							30				
SMAA-4	4%								30			
SMA-1	無水マレイン酸含量								30			
SMA-2	8%									30		
SMA-3	15%										30	
SMS	α -メチルスチレン含量											30
SMS	4%											
SBA	アクリルアクリレート含量											30
B N P P	4%											
成形品の評価		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	30
難燃性												
平均消炎時間 (秒)		14	13	12	11	25	22	20	24	25	10	10
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
MFR (g/10min)	16	17	19	21	9	15	16	9	8	16	25	25
アイソ'ット衝撃強度 (kgcm/cm)	8	8	7	5	9	8	9	10	9	9	10	10
Vicat軟化温度 (°C)	92	92	92	96	95	94	95	97	97	93	88	88

実施例 51~60

表10に記載のHIPS-1、GPPS-1、PPE、およびBNPPを重量

比65/35/（表10に記載の重量）/7で混合した。この混合物をサイドフィード可能な2軸押出機（Werner Pfleiderer Corp. より入手可能なZSK-40mmφ）により溶融押出した。具体的には、PPE/GPPS混合物を押出機の前段まで温度320℃で溶融した。樹脂成分の残りとBNPPは押出機の後段でサイドフィードし、混合物を温度240℃、回転数295rpm、吐出量80kg/hで溶融混練した。

こうして得られたペレットを射出成形機（東芝機械（株）から入手できるIS80A型）でシリンダー温度230℃、金型温度60℃の条件で試験片を作製し、MFR、アイゾット衝撃温度、面衝撃強度、曲げ強さ、曲げ弾性率、Vicat軟化温度、熱変形温度および難燃性について評価した。その結果を表10と図5に示す。

こうして得られた各試験片を前記の測定法により残留するスチレン単量体およびスチレンの2量体と3量体の全含量について測定した。その結果、前記残留単量体およびオリゴマーは、すべての試験片において1.1から1.5重量%の量で検出された。

表 10
実施例

特 性	5.1	5.2	5.3#	5.4#	5.5	5.6	5.7	5.8#	5.9	6.0
樹脂組成物										
HIPS-1	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
GPPS-1	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
ポリフェニレンスチール (重量部)	0	1	7	9	13	15	7	7	7	7
還元粘度 (η_{sp}/C)	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.25	0.30	0.60	0.65	
BNPP	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
成形品の評価										
難燃性										
平均消炎時間 (秒)	13.3	13.4	15.2	16.5	20.1	23.8	11.9	13.1	18.9	23.1
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	V-2									
MFR (g/10min)	16.6	15.0	8.4	8.0	4.5	4.0	15.1	12.1	7.8	5.0
アイソット衝撃強度 (kgcm/cm)	7.2	7.2	7.1	7.1	7.1	7.2	4.1	6.1	8.3	9.1
面衝撃強度 (kgcm)	38.9	39.0	39.1	45.8	47.1	48.5	19.9	29.0	43.1	50.0
曲げ強さ (kg/cm ²)	400	420	470	510	540	560	370	440	480	490
Vicat軟化温度 (°C)	25,300	25,400	25,500	25,700	25,900	26,000	24,500	25,000	26,000	26,500
熱変形温度 (°C)	92	94	98	101	105	108	97	98	98	99

表10と図5は、PPEが加わると耐熱性と剛性のバランス特性を向上することを示している。とくにPPEをゴム変性スチレン系樹脂に3~8重量部配合して0.3から0.6の低い還元粘度 η_{sp}/C とすると、溶融加工性、耐熱性、剛性、衝撃強度および難燃性のバランス特性を顕著に改善することができる。

表11に記載の割合でHIPS-1とHIPS-7を含むゴム変性スチレン系樹脂、GPPS-1、PPEおよびBNPPを60/40/7/7の重量比で混合した。次に混合物を実施例51と同様に試験し、評価した。その結果を表11と図6に示す。得られた各試験片を上記の測定法により残留するスチレン単量体および2量体と3量体の合計含量について測定した。その結果、前記残留単量体およびオリゴマーは、すべての試験片において1.1から1.5重量%の量で検出された。

樹脂組成物	実施例				
	61	62#	63#	64	65
HIPS-1 (大粒径ゴム)	60	45	30	15	0
HIPS-7 (小粒径ゴム)	0	15	30	45	60
GPPS-1	40	40	40	40	40
PPE-1	7	7	7	7	7
BNPP	7	7	7	7	7

成形品の評価	難燃性	平均消炎時間 (秒)	火種の落下	UL-94判定	MFR (g/10min)	アイソニック衝撃強度
面衝撃強度 (kg/cm/cm)	29.0	31.0	33.0	V-2	8.5	6.7
曲げ強さ (kg/cm ²)	485	510	540	V-2	8.4	7.1
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	26600	27400	28100	V-2	8.4	7.4
Vicat軟化温度 (°C)	99	99	98	V-2	8.4	6.3
光沢 (%)	41	54	66	V-2	8.3	5.1

表11と図6は、大粒径ゴムと小粒径ゴムからなるHIPSを使用すると、外観（光沢）、剛性および衝撃強度のバランス特性を顕著に改善することができる。

HIPS-1、表12に記載のGPPS、PPE-1およびBNPPを60/40/6/6の重量比で混合した。次に混合物を実施例51と同様に試験し、評価した。その結果を表12と図7に示す。得られた各試験片を上記の測定法により残留するスチレン単量体およびスチレンの2量体と3量体の合計含量について測定した。その結果、前記残留単量体およびオリゴマーは、すべての試験片において1.1から1.5重量%の量で検出された。

表12

樹脂組成物	実施例		
	66	67#	68
HIPS-1	60	60	60
GPPS-1	40	20	0
GPPS-2	0	20	40
PPE-1	6	6	6
BNPP	6	6	6

成形品の評価
難燃性

平均消炎時間(秒)	18	16	14
火種の滴下	有	有	有
UL-94判定	V-2	V-2	V-2
MFR (g/10min)	8.3	9.8	11.5
アイソノット衝撃強度 (kgcm/cm)	7.0	6.7	6.3
面衝撃強度(kgcm)	27.0	32.0	34.0
引張強さ(kg/cm ²)	485	480	475
曲げ弾性率(kg/cm ²)	27200	27600	26800
Vicat軟化温度(°C)	99	99	99

表12と図7は、高分子量と低分子量のGPPSの組み合わせが溶融流動性、剛性、および衝撃強度のバランス特性を顕著に向上することを示している。

実施例69~85および比較例30~34

HIPS-1、GPPS-1、PPE-1、表13-1、13-2に記載のNDPP、BNPPおよびTNPPを重量比70/30/7で混合した。次いで混合物を実施例51と同様に試験し、評価した。その結果を表13-1、13-2および図8に示す。得られた各試験片を上記の測定法により残留するスチレン単量体およびスチレンの2量体と3量体の合計含量について測定した。その結果、

前記単量体とオリゴマーは、すべての試験片において1.1から1.5重量%の量で検出された。

表13-1、13-2と図8は、置換基の炭素原子数の合計が数平均で1.2から2.5のとき、すなわちN P D P 含量が1から80重量%、B N P P 含量が1から98重量%、およびT N P P 含量が1から98重量%のとき、難燃性、不揮発性、溶融流動性、耐衝撃性、衝撃強度、耐水光沢保持性および得られた成形品の表面硬度のバランス特性が優れていることを示している。とくに、N D P P とT N P P の単純平均と比較すると前記3種のリン酸エステル単量体の混合物は、耐水光沢保持性とV i c a t 軟化温度が向上している（図8中上向きに曲がっている）。ノニル基の置換数の異なる芳香族リン酸エステル単量体の混合物は、特異な効果を奏する。

(82)

成形品の評価

平均消炎時間 (秒)	13	28	16	27	26	14	13	14	14	16	15
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	V-2	HB*	V-2	HB*	HB*	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
MFR (g/10min)	18.3	13.0	17.5	13.8	14.0	16.0	17.2	16.6	16.1	16.0	15.9
アイソット衝撃強度 (kgcm/cm)	8.4	7.9	8.4	7.9	7.9	8.1	8.3	8.2	8.1	8.1	8.0
Vicat軟化温度 (°C)	89.0	94.0	89.5	94.1	94.0	92.3	90.4	91.4	92.2	93.9	94.0
耐水光沢保持性 (△G) (%)	55	21	49	21	21	25	40	31	25	23	21
鉛筆硬度	3B	B	3B	B	2B	2B	2B	2B	B	B	B
250°C、5分間保持後の 残存量 (TGA法) (%)	75	97	82	97	96	95	96	96	97	97	97

表13-2 実施例

特 性	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85
樹脂組成物										
HIPS-1	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
GPPS-1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
芳香族リソルビン酸エステルの炭素原子数の平均で0.0合計	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
芳香族の炭素原子数の合計:9	22.3	20.7	18.9	18.0	17.1	15.3	18.0	16.4	22.5	18.1
ビス(ニカルボニル)フェニルアセト酸(BNPP)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
置換基の炭素原子数の合計:18	49	40	30	25	20	10	10	19	10	2
トリス(ニカルボニル)フェニルアセト酸(TNPP)										
置換基の炭素原子数の合計:27										
成形品の評価										
難燃性										
平均消炎時間 (秒)	15	13	14	14	13	14	14	14	14	14
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	V-2									
MFR (g/10min)	16.0	16.0	16.1	15.9	16.2	16.5	16.1	16.4	16.0	16.0
アイソツット衝撃強度 (kgcm/cm)	8.1	8.1	8.1	8.0	8.2	8.3	8.0	8.2	8.0	8.0
Vicat軟化温度 (℃)	93.8	93.8	92.8	92.2	91.9	91.2	92.1	91.8	93.9	92.3
耐水光沢保持性 (ΔG) (%)	22	23	24	25	26	31	25	28	22	25
鉛筆硬度	B	B	2B	2B	2B	2B	2B	B	2B	2B
250°C、5分間保持後の残存量 (TGA法) (%)	97	97	96	96	96	96	96	97	96	

実施例 86 ~ 103

表14に記載のHIPSと、重量比10/50/40のNPPD、BNPPおよびTNPPからなる芳香族リソルビン酸エステル単量体またはHIPS-1、GPPS-1および表15に記載のPPEおよび前記芳香族リソルビン酸エステル単量体を表14と15に記載の重量比で混合した。次いで各混合物を実施例51と同様に試験し、評価した。その結果を表14と15に示す。得られた各試験片を上記の測定法により残留するスチレン単量体およびスチレンの2量体と3量体の合計含量

について測定した。その結果、前記残留単量体およびオリゴマーは、すべての試験片において1.1から1.5重量%の量で検出された。

表14、15は、HIPSの η_{sp}/C が0.4から0.6であると、溶融流動性、衝撃強度および難燃性のバランス特性が優れており、またPPEが配合されるとさらに耐熱性と剛性のバランスが向上することを示している。特にPPEをゴム変性スチレン系樹脂に3から8重量部添加して、還元粘度 η_{sp}/C が0.3から6であるとき、溶融流動性、耐熱性、剛性、衝撃強度、および難燃性のバランス特性を顕著に向上することができる。さらに、 α -メチルスチレンまたはブチルアクリレートと共に重合したHIPSは滴下型難燃性に優れている。

表 14

卷之三

平均消炎時間 (秒)	19	17	12	9	8	7	6
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	V-2						
MFR (g/10min)	10	11	12	13	14	17	12
アイソット衝撃強度 (kgcm/cm)	14	12	11	10	9	6	9
Vicat軟化温度 (°C)	97	97	97	96	96	98	93

表 15 実施例

特 性	94	95	96#	97#	98	99	100	101	102	103
樹脂組成物										
HIPS-1	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
GPPS-1	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
ポリフェニレンエーテル (重量部)	0	1	7	9	13	15	7	7	7	7
還元粘度 (η_{sp}/c)										
芳香族リン酸エステル (NDPP/BNPP/TNPP=10/50/40)	7	7	0.41	0.41	0.41	0.41	0.25	0.30	0.60	0.65
成形品の評価										
難燃性										
平均消炎時間 (秒)	13	13	15	16	17	19	13	15	20	24
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	V-2									
MFR (g/10min)	16.5	15.1	8.3	8.1	4.6	4.2	15.0	12.3	7.9	5.0
アイソジット衝撃強度 (kgcm/cm)	8.0	8.0	8.1	7.9	6.1	5.1	7.1	9.3	10.1	
面衝撃強度 (kgcm)	38.1	40.0	39.1	45.8	48.1	49.5	20.9	30.0	43.1	50.0
曲げ強さ (kg/cm ²)	440	460	510	550	580	600	370	480	520	530
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	25800	25900	26000	26300	26400	26500	24600	25500	26500	27000
Vicat軟化温度 (°C)	94	98	101	104	108	110	100	101	101	102
熱変形温度 (°C)	74	78	81	82	84	85	80	81	81	82

実施例104～112

HIPS-1、GPPS-1、PPE-1、表16に記載のポリジメチルシリカサン(シリコーン)、およびBNPPを重量比70/30/(0または7)/

表16に記載の量で配合して得られた各組成物を実施例51と同様にして試験し、評価した。その結果を表16に示す。得られた各試験片を上記の測定法により残留するスチレン単量体およびスチレンの2量体と3量体について測定した。その結果、前記残留単量体およびオリゴマーは、すべての試験片において1.1から1.5重量%の量で検出された。

表16は、シリコーンを使用することにより成形品の熱収縮が低減し、その結果、着火による溶融と滴下が容易となり、難燃性が向上することを示唆している。

表 16 実 施 例

樹脂組成物	特 性							
	104	105	106#	107#	108	109	110	111
HIPS-1	70	70	70	70	70	70	70	60
GPPS-1	30	30	30	30	30	30	40	40
PP-E-1	0	0	0	0	0	0	7	7
BNPP	7	7	7	7	7	7	7	7
ポリジメチルシロキサン	0	2	2	2	2	2	0	1
動粘度 (C.S)	-	20	50	100	1000	20000	25000	-
揮発減量(150°C, 24hr)	-	5	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5	-	≤0.5
成形品の評価								
難燃性								
平均消炎時間 (秒)	16.0	9.9	10.4	22.9	22.0	23.1	25.0	15.3
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
熱収縮率 (%)	29	26	26	27	28	28	29	32
								27

実施例 113 ~ 118

スチレン系樹脂と、表17に記載の組成を有する他の熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物を実施例51と同様に調製し、評価した。その結果を表17に示す。

表 17 実施例

樹脂組成物	特 性				
	113	114	115	116	117
HIPS-1	100	100	100	100	100
ABS					
PPE-1	100	100	50	100	500
PC					
BNPP	20	20	25	20	10
芳香族リン酸エスチル					
オリゴマー(f _r -1)	10				
成形品の評価					
難燃性					
平均消炎時間(秒)	5.0	2.1	4.5	4.8	2.1
火種の滴下	無	無	無	無	無
UL-94判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

実施例119～124および比較例35

HIPS-1とGPPS-1を重量比60/40で含むスチレン系樹脂100重量部に対して、表18に記載の重量比でBNPPとPPE、UVA、HALSおよびTiO₂を配合して得られた各組成物を、実施例51と同様に処理して試験片を作製し、上記の耐光性試験法により評価した。比較としてハロゲン難燃剤(BEO)で難燃化した難燃性ポリスチレンを評価した。その結果を表18に示す。

表18は、本発明の難燃剤を含む難燃性ポリスチレンがハロゲン難燃性ポリスチレンと比べて耐光性に優れていることを示している。

樹脂組成物 実施例No.	表 18						比較例 35
	119	120	121	122	123	124	
HIPS-1	60	60	60	60	60	60	60
GPPS-1	40	40	40	40	40	40	40
PPE-1	0	0	7	7	10	10	0
BNPP	7	7	7	7	7	7	0
BEO	0	0	0	0	0	0	5
SB ₂ O ₃	0	0	0	0	0	1	
紫外線吸収剤(UV A)	0	0.3	0	0.3	0	0.3	0.3
光安定剤(HALS)	0	0.1	0	0.1	0	0.1	0.1
遮光剤(TiO ₂)	1	1	1	1	1	1	1
耐光性【色差ΔE(300hr)】	5.3	0.6	6.6	2.8	7.2	2.7	10.5

実施例125～132および比較例36～43

残留スチレン単量体およびオリゴマーの含量の異なるゴム変性ポリスチレンを、重合温度と連鎖移動剤の量を変化させることにより残留スチレン単量体およびオリゴマー（スチレンの2量体と3量体）を多量含むポリスチレンを調製し、次いでこれらのポリスチレンをHIPS-1の精製により得られたHIPSと配合することにより調製した。ゴム変性スチレン樹脂とGPPS-1を70/30の比で混合することにより得られたスチレン系樹脂100重量部に、トリス（ノニルフェニル）フォスフェート(TNPP)、トリス（ジイソプロピルフェニル）

フォスフェート (T D I P) 、トリス (フェニルフェニル) フォスフェート (T P P P) またはビス (ノニルフェニル) フェニルフォスフェート (B N P P) の 7 重量部を配合して得られた各組成物を、実施例 5 1 と同様に処理して試験片を調製し、難燃性を評価した。その結果を表 19 と図 9 に示す。

表 19 と図 9 は、B N P P のように 400 ℃で、50 重量 % 以上の揮発減量の難燃剤は、難燃性に優れているため、難燃性が残留スチレン単量体およびオリゴマーの含量に大きく依存しないことを示している。しかし、難燃剤の中でも 400 ℃で低揮発性の芳香族リン酸エステルは、難燃性が残留単量体とオリゴマーに大きく依存する。したがって、前記残留物の含量を 1 重量 % 以下とすると、樹脂組成物の難燃性は大きく向上することができる。

表 19

特 性	実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例	
	125	126	36	37	127	128	38	39	129	130	40	41
樹脂組成物												
HIPS-1	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
CPPS-1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
芳香族リソルビブル樹脂												
名 称	トリス(2-ニトロフェニル)	トリス(4-ビノリルフェニル)	トリス(7,7,7,7,7,7,7-ヘptaヘキサメチル)	トリス(2-ヘキサメチル)								
置換基の炭素原子数の合計	27	27	27	27	18	18	18	18	18	18	18	18
重量減少量	23	23	23	23	33	33	33	33	25	25	25	25
添加重量部	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
残留スチレン、オリゴマー	0.1	1.0	1.2	2.0	0.1	1.0	1.2	2.0	0.1	1.0	1.2	2.0
含量 (wt %)												

成形品の評価

難燃性												
平均消炎時間 (秒)	12	16	29	41	10	13	26	29	11	15	28	39
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	V-2	V-2	HB*	HB*	V-2	V-2	HB*	HB*	V-2	V-2	HB*	HB*

実施例 133 ~ 161 および比較例 44 ~ 47

表20～22に記載された還元粘度 η_{sp}/C の異なるHIPSまたはPPEと、芳香族リン酸エステル単量体としてのTNPP、TDIPまたはTPPPを、残留するスチレン単量体およびスチレンの2量体と3量体の合計含量が0.5重量%となるような組成比で混合した。こうして得られた組成物を次に実施例51と同様に試験し、評価した。その結果を表20～22に示す。

表20～22は、成形品に残留するスチレン単量体およびスチレンの2量体と3量体の合計含量が1.0重量%以下であり、かつHIPSの η_{sp}/C が0.4から0.6である場合、溶融流動性、衝撃強さ、および難燃性のバランス特性が優れていることを示している。さらにPPEを配合すると、耐熱性と剛性のバランス特性が向上する。特に、還元粘度 η_{sp}/C が0.3～0.6のPPEをゴム変性スチレン系樹脂に3から8重量部配合すると、溶融流動性、耐熱性、剛性、衝撃強さ、および難燃性のバランス特性がさらに向上する。

TNPP、TDIPまたはTPPの含量が3から30重量部のとき、前記特性は飛躍的に向上する。

表 20

実施例

樹脂組成物	表 20						
	133	134	135#	136#	137#	138	139#
HIPS-2	0.79	100					
HIPS-3	0.60	100					
HIPS-4	0.58		100				
HIPS-1	0.53			100			
HIPS-5	0.40				100		
HIPS-6	0.35					100	
TNPP		6	6	6	6	6	6
TDIP							
TPPP							

成形品の評価	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
成形品の評価							

難燃性	22	20	18	16	9	8	14	16
平均消炎時間 (秒)								
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	V-2							
MFR (g/10min)	9	10	11	12	13	16	13	10
アイソック衝撃強度 (kg/cm/cm)	13	11	10	9	8	5	8	8
Vicat軟化温度 (°C)	96	96	96	95	95	95	95	97

表 21 災 施 例

特 性	141	142	143#	144#	145	146	147	148	149	150	151#	152#
樹脂組成物												
HIPS-1	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
GPPS-1	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
ポリフェニレンエーテル (重塗部)	0	1	7	9	13	15	7	7	7	7	7	7
還元粘度 (η_{SP}/C)												
TNPP	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
TDIP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TPPP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
燐酸マグネシウム、カリウム-の含量 (重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
成形品の評価												
難燃性												
平均消炎時間 (秒)	14	14	15	17	18	20	14	16	21	25	14	16
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	V-2											
MFR (g/10min)	14.6	13.0	7.1	6.0	5.0	4.2	13.1	10.1	5.8	4.0	8.1	5.1
アイソ'ット衝撃強度 (kg/cm/cm)	7.0	7.0	7.1	7.1	6.9	7.1	4.1	6.1	8.3	9.1	8.1	6.1
面衝撃強度 (kg/cm)	36.1	37.0	37.1	43.8	45.1	46.5	17.9	27.0	41.1	48.0	39.1	35.1
曲げ強さ (kg/cm ²)	420	440	490	530	560	580	350	460	500	510	470	510
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	25500	25300	25700	25900	26100	26200	24200	25200	26200	26700	25300	26000
Vicat軟化温度 (°C)	94	97	100	103	107	109	99	100	100	101	99	101
熱変形温度 (°C)	74	77	80	81	83	84	79	80	80	81	79	81

樹脂組成物	表 2.2										比較例		
	44	153	154	155	156	157	158	159	160	161	45	46	47
HIPS-1	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
GPPS-1	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
PPE-1	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
TNPP	0	3	0	0	8	0	0	30	0	0	32	0	0
TDIP	0	0	3	0	0	8	0	0	30	0	0	32	0
TPPP	0	0	0	3	0	0	8	0	0	30	0	0	32
残留スチレン(重量体 オリゴマー(wt %))	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

成形品の評価

難燃性

平均消炎時間(秒)	60	25	24	21	16	14	15	9	8	7	7	7
火種の滴下	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
UL-94判定	HB*	V-2										
MFR(g/10min)	3	6	6	4	7	8	5	15	17	11	18	19
アイソツト衝撃強度 (kg/cm/cm)	9	8	9	7	7	8	6	6	7	6	5	5
Vicat軟化温度(°C)	103	101	100	102	99	98	100	94	93	95	86	85
												87

実施例162および比較例48~53

HIPS-1、GPPS、PPE-1およびBNPPを60/40/7/7の重量比で含む樹脂組成物を調製した。具体的には混合物をサイドフィード可能な2軸押出機(Werner-Pfleiderer社から入手できる、ZSK-40mmφ)を用いて295 rpm、吐出速度80 kg/hr、表2.3に記載の

条件で溶融混練し、各種の樹脂組成物を調製した。

こうして得られた各樹脂組成物を次いで射出成形機（樹脂温度：230℃）により試験片を作製し、難燃性と外観について評価した。その結果を表23に示す。

実施例No.	樹脂成分と重合体 添加剤の添加法	樹脂ソリング-温度(℃) 前段 後段	表 23		押出状態	外観
			樹脂中の ポリフェニレンテル含量 UL-94	難燃性 (%)		
比較例4 8	同時添加	300	—	V-2	8	ポリマーストランド 中に未溶融物質
実施例16 2	分 割 添加 (樹脂成分と重合体 添加剤を分離)	320 220	55	V-2	25	良 好 未溶融物質なし
(98)		320 180	55	HB*	25	有機リンがダイから 吹き出す
比較例4 9	"	240 240	55	V-2	6	ポリマーストランド 中に未溶融物質
比較例5 0	"	320 320	55	HB*	3	良 好 未溶融物質なし
比較例5 1	"	320 220	40	V-2	7	ポリマーストランド 中に未溶融物質
比較例5 2	"	370 220	55	V-2	3	良 好 未溶融物質なし
比較例5 3	"	370 220	55	V-2	3	良 好 未溶融物質なし

表23から以下のことがわかる。

混合物を樹脂成分と重合体添加剤に分離しないで溶融混練すると、未溶融のポ

リフェニレンエーテルを生成して外観および特に引張伸度の低下が著しい。

さらに、押出機の前段で供給する樹脂組成物のポリフェニレンエーテル含量が50重量%以下であると、せん断力がかからず未溶融物を生成する。

実施例163～170および比較例54～57

次の各樹脂組成物をサイドフィード可能な2軸押出機 (Werner-Pfeiderer社より入手できるZSK; シリンダー内径D = 40mmまたは70mm) により混合し、溶融混練した(図10参照)。

マスターbatch (MB-1, MB-2) を製造するため、樹脂成分をメインフィーダーから供給し、押出機の前段(サイドフィード開口部の上流側)でバレル温度320°Cで溶融した。引き続き、BNPPをサイドフィードから供給し、押出機の後段(サイドフィード開口部の下流側)でバレル温度270°Cにて前記混合物と溶融混練した(回転数: 295 rpm; 吐出量: 80 kg/hr)。

MB-1: PPE-1/BNPP = 65/35

MB-2: PPE-1/GPPS-1/BNPP = 40/40/20

HIPS-1, GPP-1, PPE-1およびBNPPを60/40/7/7の比で含む最終組成物を次の方法で調製した(フィード方式I, IIまたはIII)。

I (MB-1を使用) : HIPS-1/GPPS-1/MB-1/
BNPP

MB-1とBNPP以外の残りの成分をメインフィーダーから供給し、押出機の前段でバレル温度270°Cで溶融した。引き続きBNPPをサイドフィーダーから供給し、押出機の後段でバレル温度270

°Cで前記混合物と溶融混練した(回転数: 295 rpm; 吐出量: 80 kg/hr)。

II (MB-2を使用) : HIPS-1/GPPS-1/MB-2
全成分をメインフィーダーから供給し、バレル温度270°Cで溶融混練した(回転数: 295 rpm; 吐出量: 80 kg/hr)。

III (マスターbatchは使用せず) : HIPS-1/GPPS-1/

P P E - 1 / B N P P

P P E - 1 と G P P S - 1 を重量比 7 / 5 で前記マスター バッチと同じ条件下で押出機の前段で押出した。引き続き、押出機後段で残りの樹脂成分と B N P P 以外の成分をサイドフィーダーから供給し、B N P P は他のサイドフィーダーから供給して前記組成物と同じ条件で押出した。

こうして得られたペレットを実施例 5 1 に記載した同じ射出成形機を用いてシリンダー温度 230℃、金型温度 60℃で試験片を作製し、各種物理特性について評価した。その結果を表 2 4 に示す。

表 24

押出機サイズ (装置定数)

押出状態

実施例No.	L/D	押出部の長さ L ₁	頭部の長さ L ₂	全長 L ₁ + L ₂	断面の長さ L ₃	方式	ノイ-フ
実施例163	46	8. 9D	3. 6D	12. 5D	32. 9D	I	良 好
実施例164	46	8. 9D	3. 6D	12. 5D	32. 9D	II	
実施例165	38	6. 6D	4. 9D	11. 5D	22. 4D	I	
比較例54	38	0	11. 5D	11. 5D	22. 4D	I	PPEの未溶融物 ペントアップ有
比較例55	38	11. 5D	0	11. 5D	22. 4D	I	PPEの未溶融物有 ペントアップ有
比較例56	38	D	10. 5D	10. 5D	22. 4D	I	
比較例57	38	10. 5D	D	11. 5D	22. 4D	I	
実施例166	46	6. 6D	4. 9D	11. 5D	32. 9D	I	良 好
実施例167	46	8. 9D	3. 6D	12. 5D	32. 9D	I	"
実施例168	30	4. 4D	6. 4D	10. 8D	12. 4D	I	"
実施例169	46	8. 9D	3. 6D	12. 5D	32. 9D	II	"
実施例170	46	8. 9D	3. 6D	12. 5D	32. 9D	III	"

実施例171～176 および比較例58～65

(101)

HIPS-1、GPPS-1、PPE-1およびBNPPを60/40/7/7の比で含む樹脂組成物を製造するために、表25記載の各マスターバッチをサイドフィード可能な2軸押出機を用いて溶融混練し、引き続き以下の供給方式（A、B、C法）で溶融混練した。

第一段押出（マスターバッチの製造）において、樹脂組成物をメインフィーダーから供給し、バレル温度320℃で溶融した。引き続きBNPPをサイドフィーダーから供給し、バレル温度270℃で前記樹脂成分とともに溶融混練した。次に第2段押出において、バレル温度270℃でフィード方式A、B、C法で溶融混練した（表26参照）。これらのフィード方式の押出条件は、第一段、第二段とともに295r.p.m、吐出量80kg/hrからなる。

表 25

マスター・バッチ組成

No. (103)	ガラス転移温度 (°C)	樹脂			リン酸エヌテル BNPP
		PPE-1	HIPS-1	GPPS-1	
MB-3	65	60			40
MB-4	80	65			35
MB-5	94	41	30	10	19
MB-6	104	67	8	8	17
MB-7	172	70		30	
PP-E-1	226	100			

こうして得られたペレットを実施例45に記載した同じ射出成形機を用いてシリンダー温度230°C、金型温度60°Cで処理して試験片を作製し、各種物理特性について評価した。その結果を表26と図12に示す。

表 26
第一段押出
第二段押出

実施例	No.	マスター・バッチ ガラス転移温度 (°C)	第一段押出		第二段押出		混練性*	面衝撃強さ (kg/cm)	外観	押出安定性
			方式	D(mm)	Q(kg/h)	N(rpm)				
実施例17.1	MB-3	94	A	37	51	500	6.41	39	良好	良好
" 17.2	MB-3	94	A	73	227	270	6.88	40	"	"
" 17.3	MB-3	94	A	40	80	295	13.49	38	"	"
" 17.4	MB-3	94	A	40	60	295	10.12	39	"	"
" 17.5	MB-2	80	A	40	80	295	13.49	35	"	"
比較例5.8	MB-4	104	A	40	80	295	13.49	18	未溶融物	"
" 5.9	MB-4	104	A	40	60	295	10.12	21	良好	"
" 6.0	MB-4	104	A	73	216	220	8.03	25	"	"
" 6.1	MB-5	172	A	40	80	295	13.49	5	未溶融物	"
" 6.2	MB-1	65	A	40	80	295	13.49	樹脂によりホッパー詰まり		
実施例17.6	MB-3	94	B	40	80	295	13.49	40	良好	良好
比較例6.3	MB-4	104	B	40	80	295	13.49	28	"	"
" 6.4	-	-	C	40	80	295	13.49	17	未溶融物	不安定
" 6.5	-	-	A	40	80	295	13.49	5	"	"

* : 混練パラメータ=押出量因子/スクリューの周速度 - (Q/D²) / π ND

フィード方式 (図11参照)

A法: メインフィード (BNPP以外の成分)

サイドフィード (BNPP)

B法: メインフィード (マスター・バッチ)

サイドフィード (B N P P)

サイドフィード (マスターバッチ、B N P P 以外の成分)

C法：メインフィード (P P E / G P P S)

サイドフィード (B N P P)

サイドフィード (P P E / G P P S と B N P P 以外の成分)

表26と図12は、ポリフェニレンエーテル、芳香族リン酸エステル単量体 (B N P P) および任意のゴム変性スチレン系樹脂またはゴム非変性スチレン系樹脂を配合して得られたガラス転移温度が70℃から110℃のマスターバッチを残りの成分と溶融混練すると面衝撃強さの優れた樹脂組成物が得られることを示している。また、マスターバッチのガラス転移温度が100℃を越えると、得られた樹脂組成物の面衝撃強さは混練パラメーターに大きく依存することもわかる。

本発明のスチレン系樹脂用低揮発性難燃剤をスチレン系樹脂組成物に配合すると、長時間連続成形の後でもモールドデポジットが著しく少なく、また難燃性、耐衝撃性、耐熱性、溶融流動性、耐水光沢保持性、および成形品の表面硬度が優れた樹脂組成物が得られる。

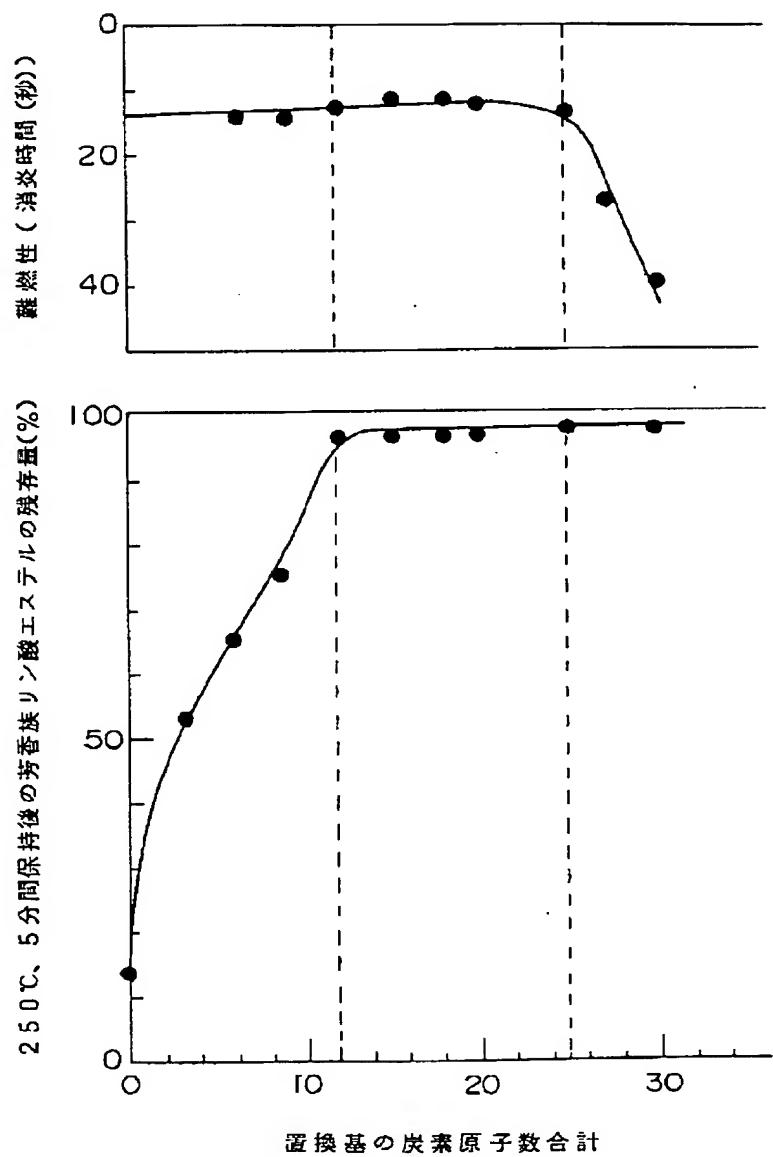
スチレン系樹脂用低揮発性難燃剤を含む樹脂組成物は、V T R、分電盤、T V、オーディオプレーヤー、コンデンサ、コンセント、ラジオーテーププレーヤー／レコーダー、ビデオテープハウジング、ビデオディスクプレーヤー、エアコン、加湿機、電気ヒーター等の家電製品のハウジングシャーシ、または部品；C D R O Mのメインフレーム (メカニカルシャーシ) プリンター、ファクシミリ、P C、C R T、ワープロ、複写機電子式金銭登録機、オフィスコンピューターシステム、フロッピーディスクドライブ、キーボード、タイプライター、E C R、電卓、トナーカートリッジ、電話機等のO A 機器ハウジング、シャーシまたは部品；コネクター、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、L E D、バリコン、A C アダプター、F B T高圧ボ

ビン、F B Tケース、I F Tコイルボビン、ジャック、ボリュームシャフト、モーター部品等の電子、電気部品；インスツルメントパネル、ラジエーターグリル

、クラスター、スピーカーグリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロスター、ガーニッシュ、オーナメント、ヒューズボックス、リレーケース、コネクターシフトテープ等の自動車部品として好適である。

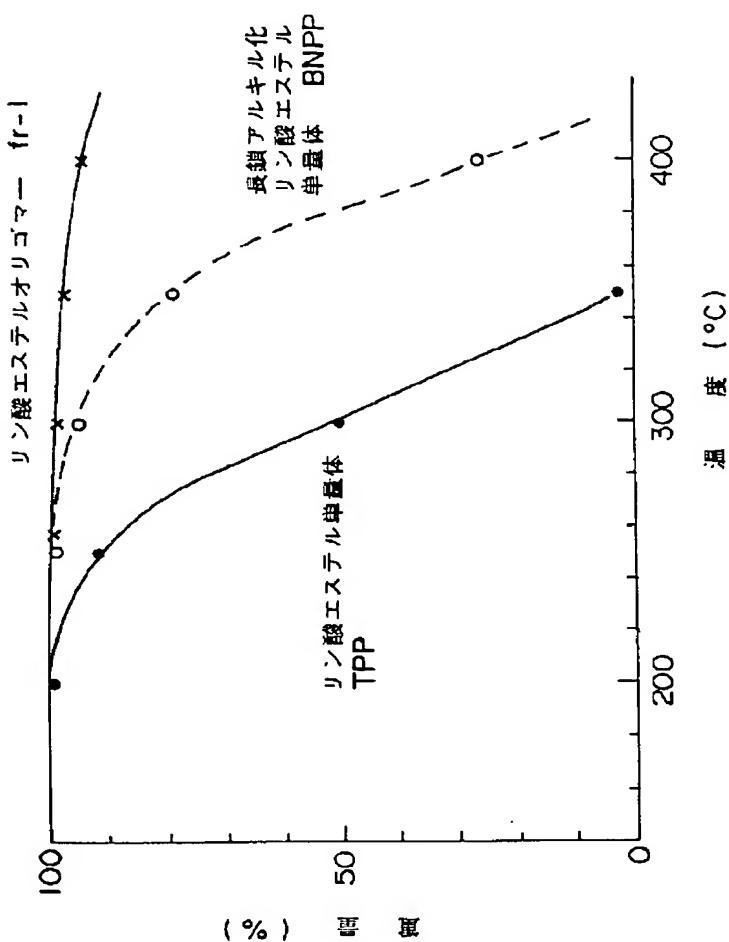
【図1】

第1図



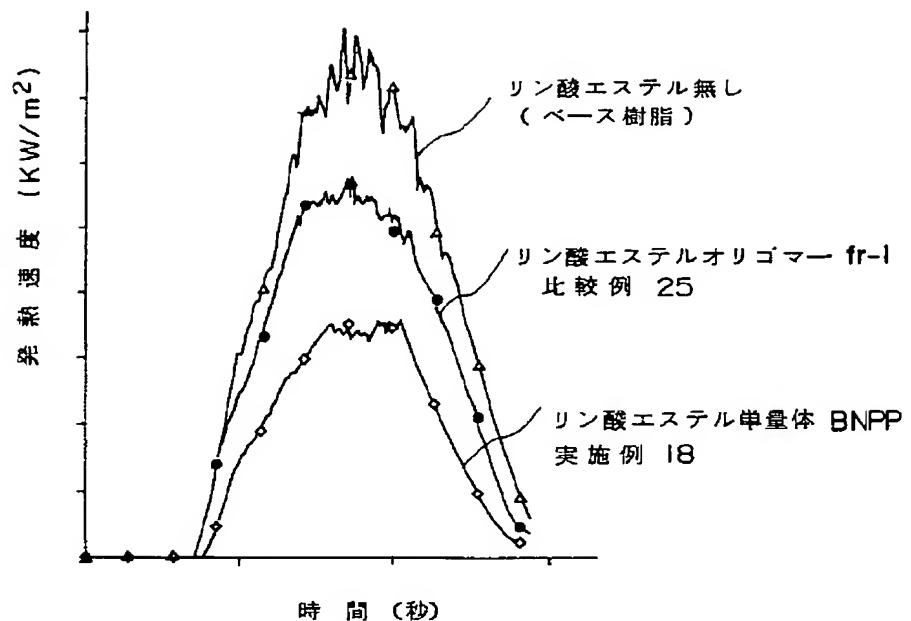
【図2】

第2図



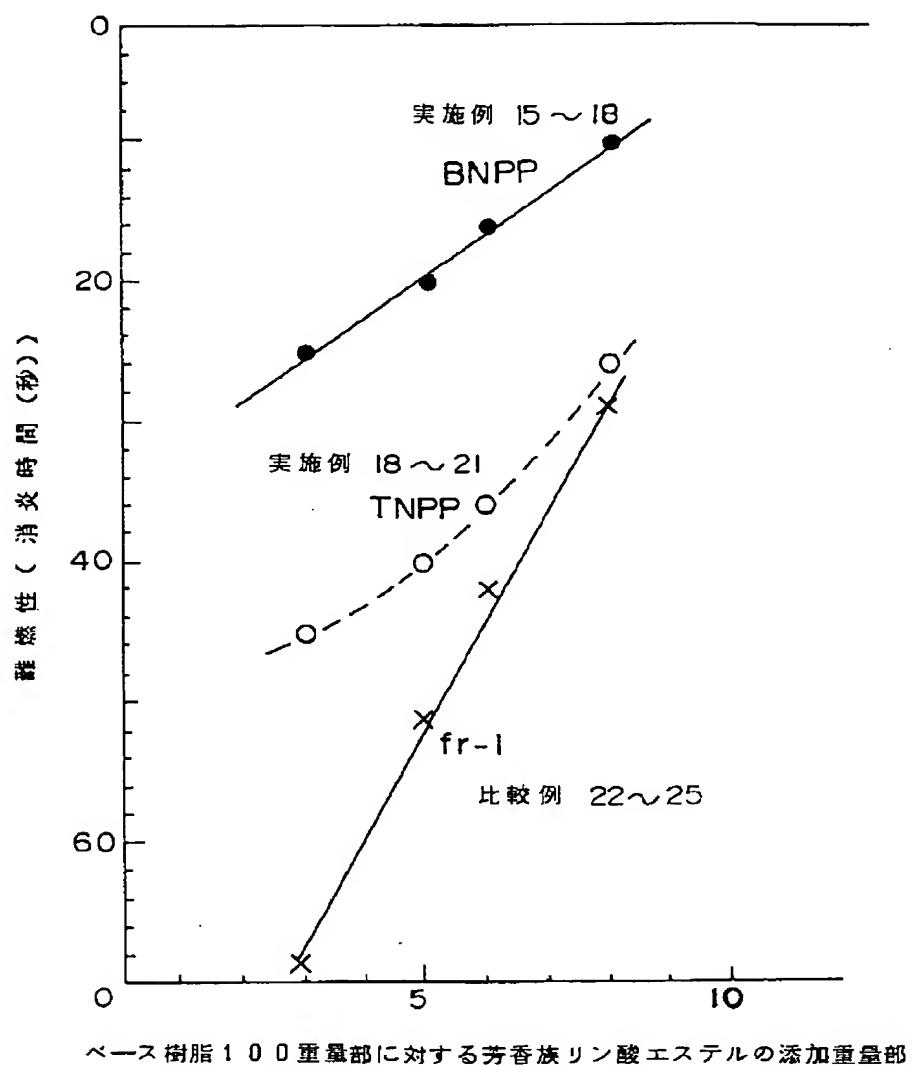
【図3】

第3図



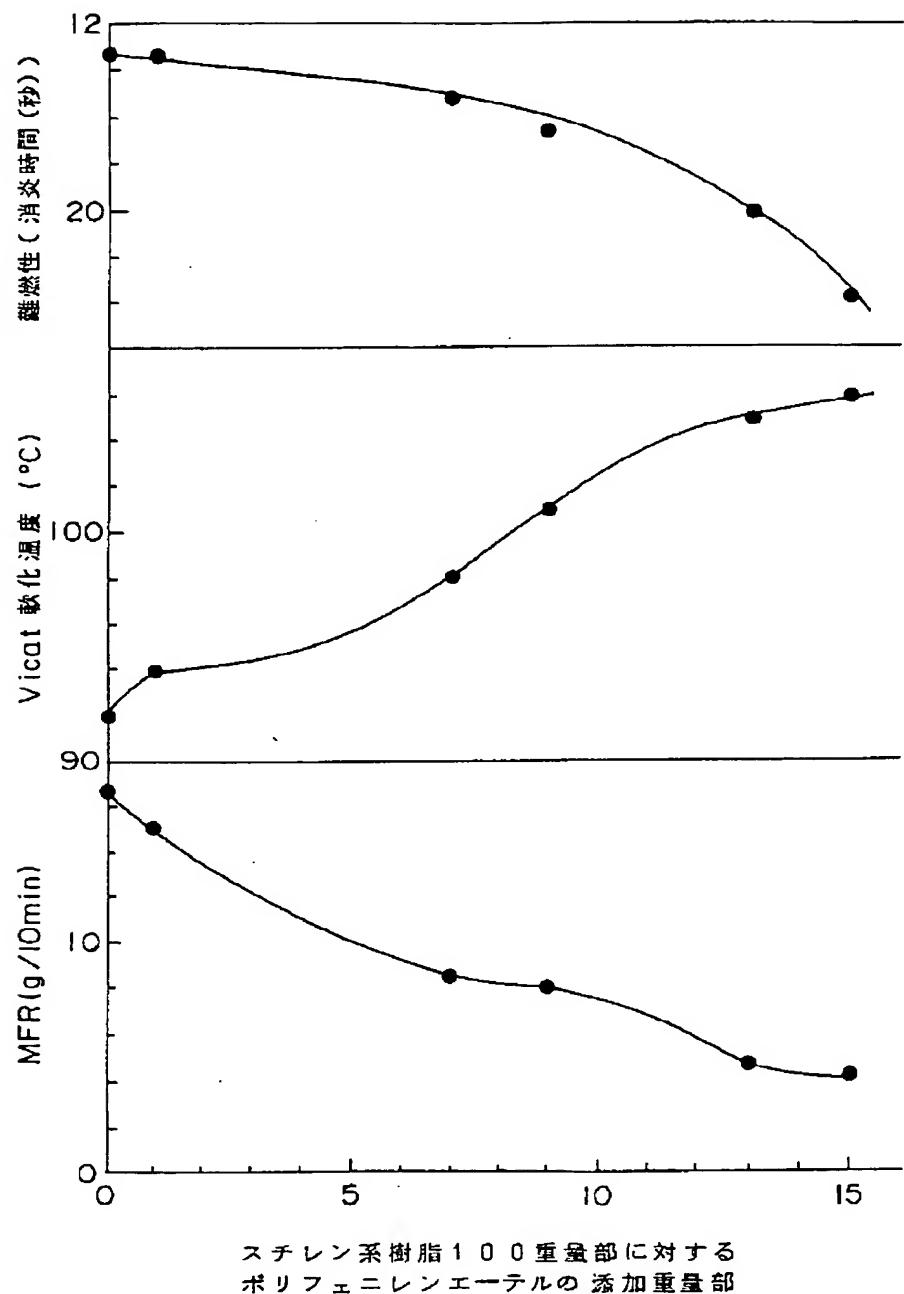
【図4】

第4図



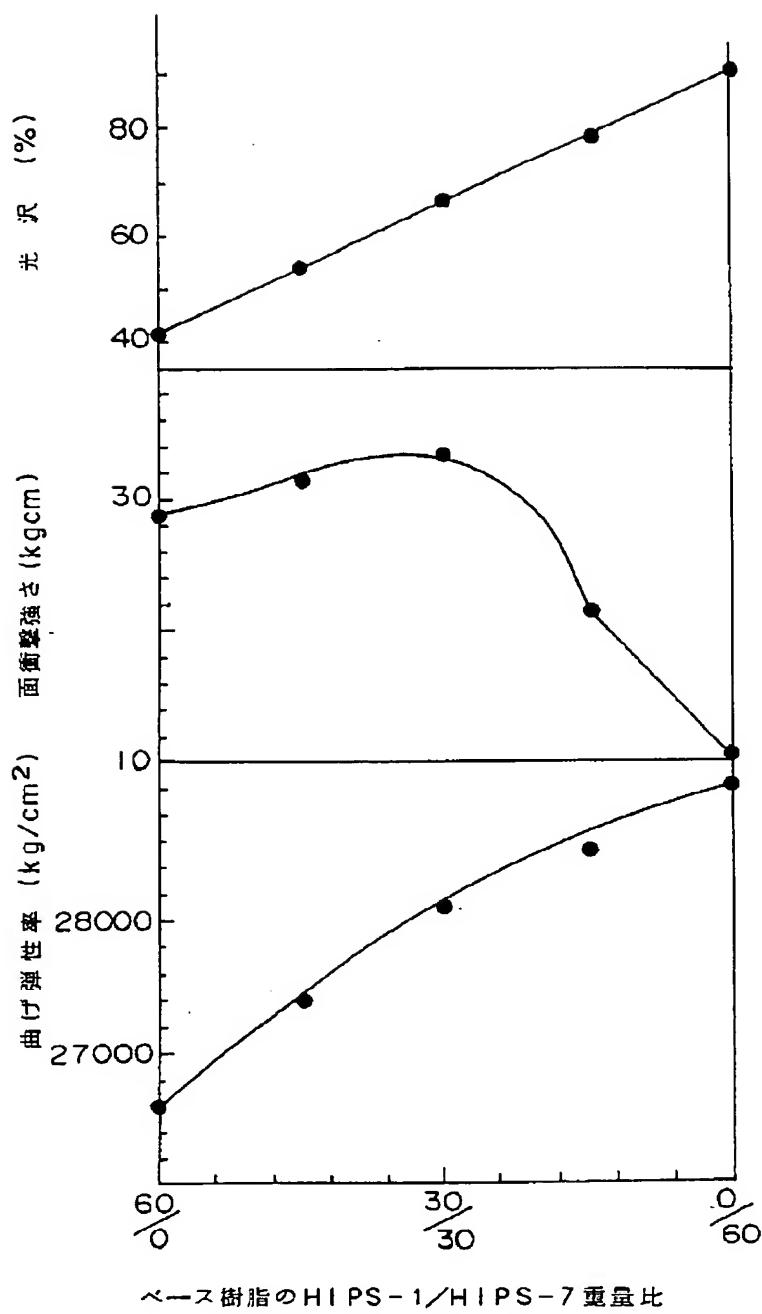
【図5】

第5図



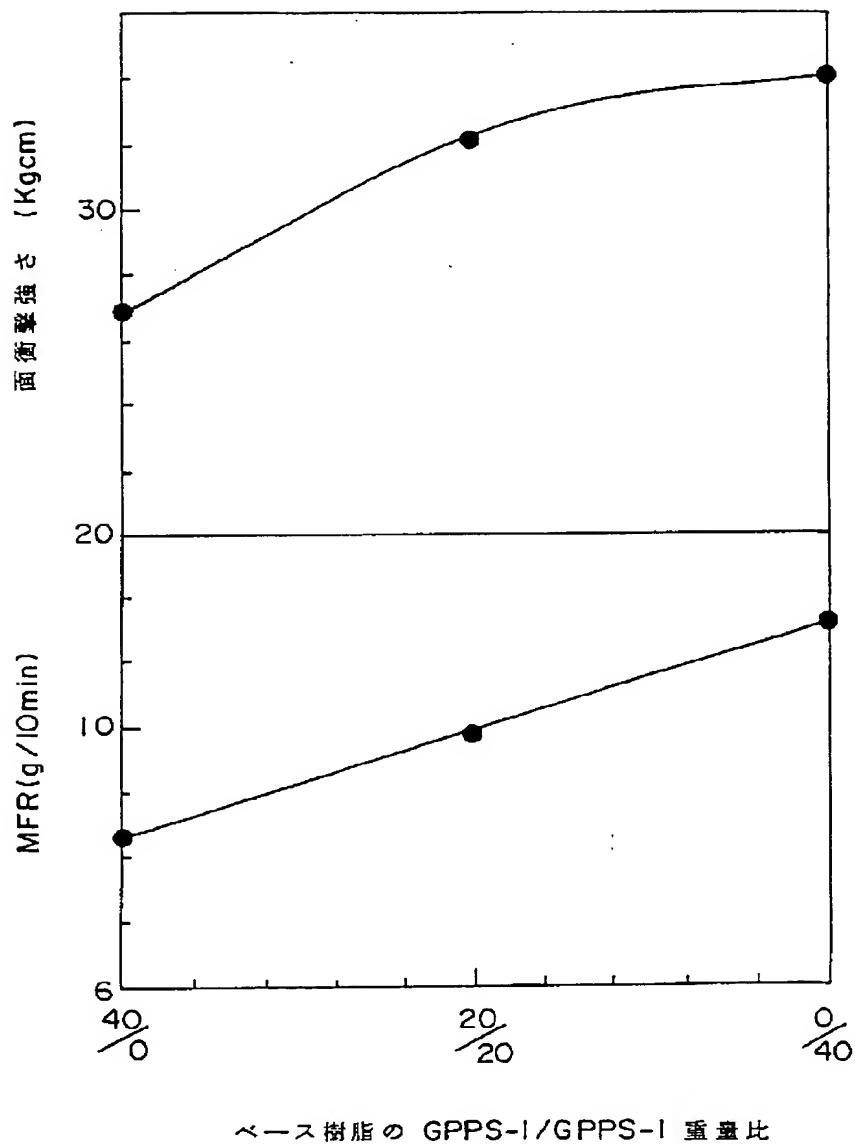
【図6】

第6図



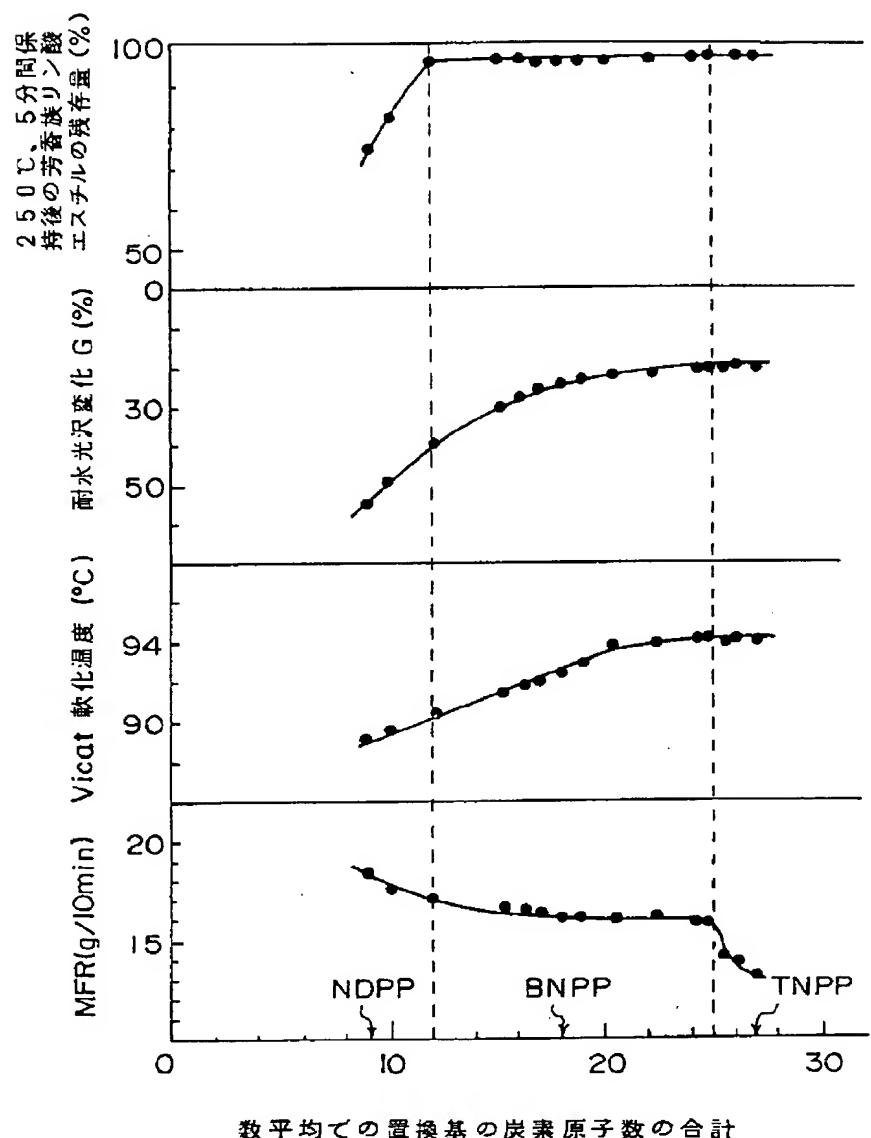
【図7】

第7図



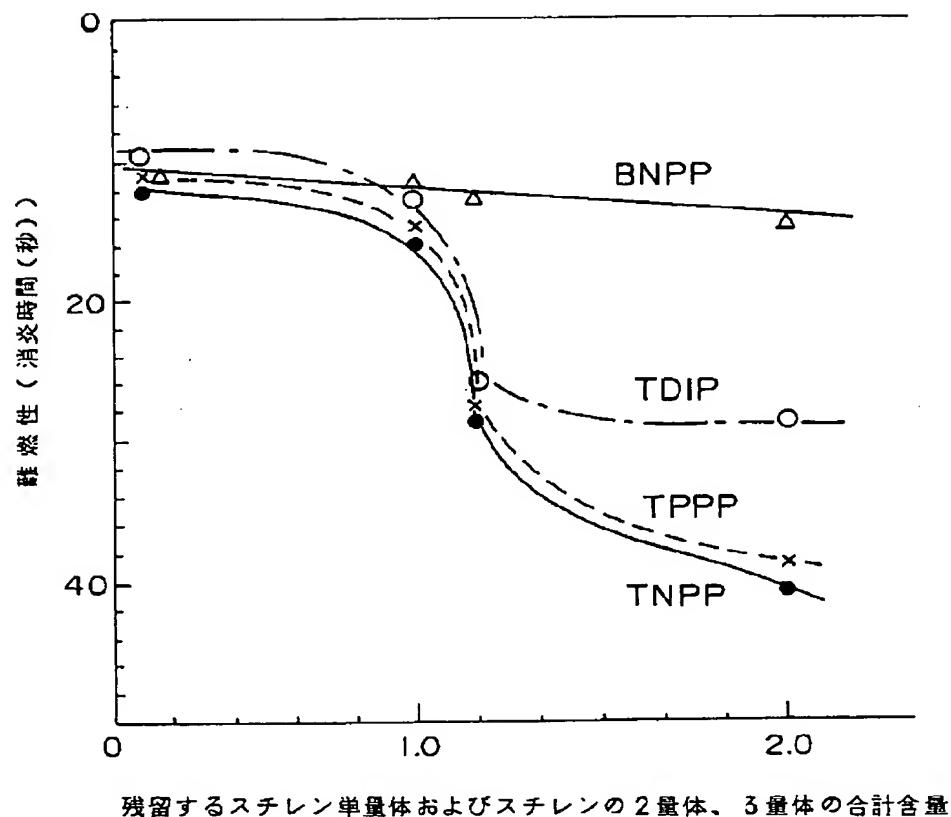
【図8】

第8図



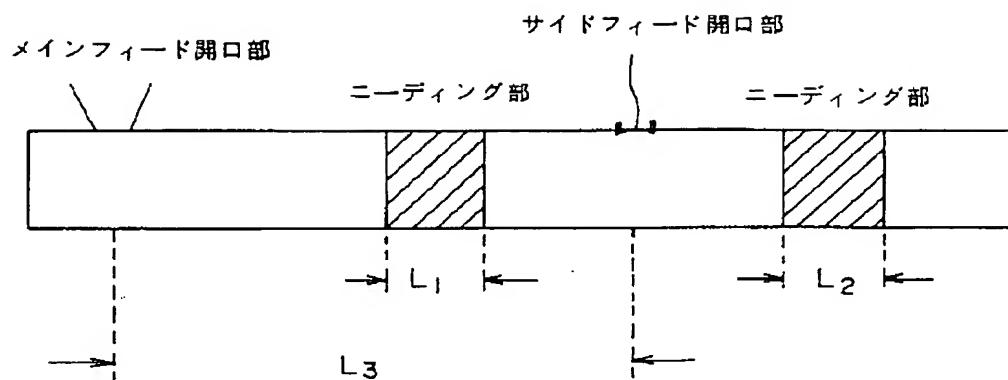
【図9】

第9図



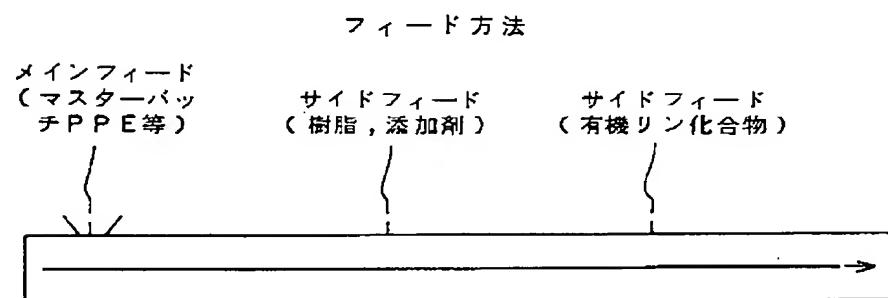
【図10】

第10図



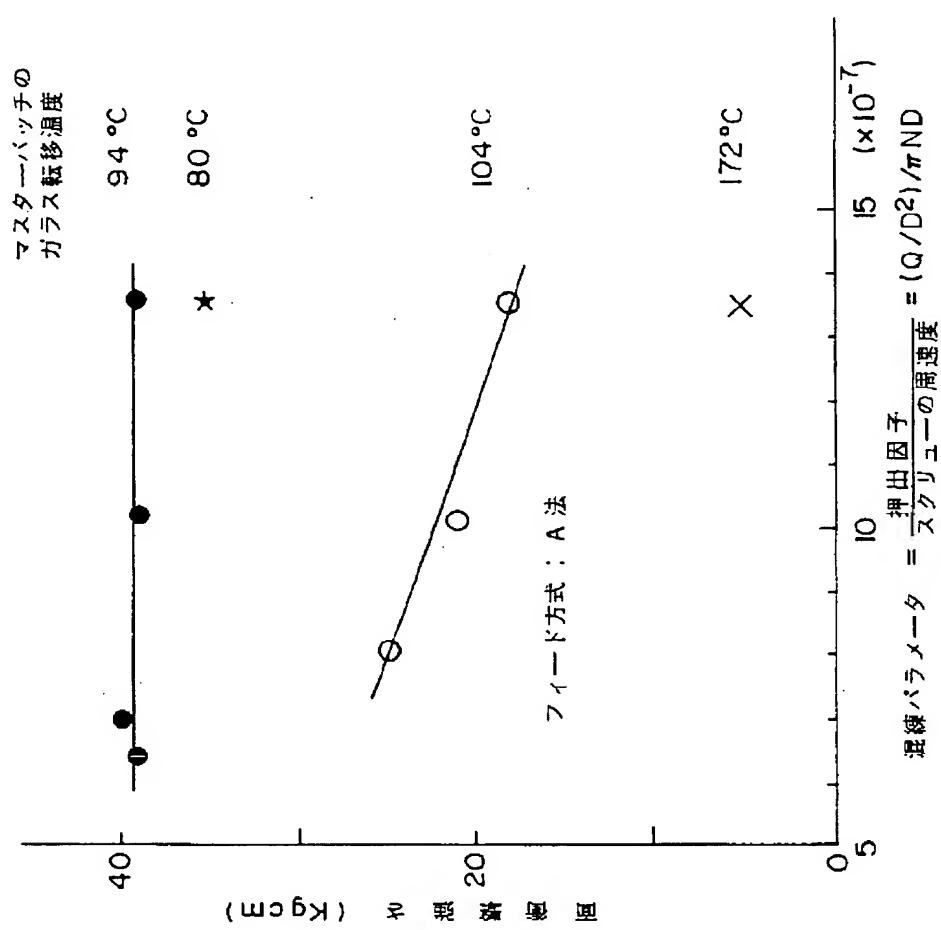
【図11】

第11図



【図12】

第12図



$$\text{混練パラメータ} = \frac{\text{押出因子}}{\text{スクリューの周速度}} = (Q/D^2)/\pi ND$$

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Int'l. Inv. Application No. PCT/JP 95/02368
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08K5/523 C08L25/02 C08J3/22 C09K21/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification systems followed by classification symbols) IPC 6 C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 876 298 (R.E. MALEC) 8 April 1975 see column 2, paragraph 4 - paragraph 5; examples see column 4, line 26 - line 28 see column 4, line 49 - line 53 ---	1-3
A	EP,A,0 640 655 (BAYER AG) 1 March 1995 see page 6, line 33 - line 37 see page 8, line 44 - line 49 see claims 1-6 ---	1,11,14, 19,21
A	EP,A,0 007 460 (CIBA-GEIGY) 6 February 1980 see page 2, paragraph 3 - page 3, paragraph 5 see page 10, paragraph 4 see claims 1,2,4,5 ---	1,9,11, 14-16
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
<p>'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>'E' earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>'&' document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
30 May 1996	- 2.07.96	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Telex 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Engel, S	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Info in application No
PCT/JP 95/02368

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 374 716 (CIBA-GEIGY) 27 June 1990 cited in the application see page 2, column 1, line 58 - page 2, column 2, line 14 see claims 1,4,7,8; examples 1,6,8 ---	1,11
A	EP,A,0 374 961 (ASAHI) 27 June 1990 see page 12, line 10 - line 13 ---	1,9,21
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 72, no. 20, 18 May 1970 Columbus, Ohio, US; abstract no. 101354, M. RAJKIEWICZ ET AL.: "Stabilization of ABS" XP002004054 see abstract & POLYMERI, vol. 14, no. 8, pages 385-6, ---	1,11
A	US,A,5 206 404 (L.T. GUNKEL ET AL.) 27 April 1993 see column 1, line 1 - line 41 see claims 1,4,8; tables IV-VI ---	1
A	EP,A,0 550 204 (GENERAL ELECTRIC CO.) 7 July 1993 see page 7, line 8 - line 29 see page 2, line 39 - line 43 see claims 1,4,5; tables 4,5 ---	22-24
A	US,A,4 332 714 (W.R. HAAF) 1 June 1982 see column 3, line 45 - line 55; claims 1,14,15 ---	22-24
A	EP,A,0 595 121 (BASF AG) 4 May 1994 see page 2, column 2, line 40 - line 42 see page 3, column 3, line 12 - line 16 see page 3, column 4, line 42 see page 3, column 4, line 51; claims 1,7 ---	22
A	EP,A,0 611 798 (ASAHI KASEI KOGYO KK) 24 August 1994 see page 8, line 39 - page 9, line 10 see claims 1,2,15 & DATABASE WPI Section Ch. Week 9517 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 95-128575 XP002004107 & JP,A,07 053 876 (ASAHI KASEI KOGYO KK), 28 February 1995 see abstract ---	22-24
A		30,31
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Item	in	Application No
PCT/JP 95/02368		

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 567 064 (KANEFUCHI) 27 October 1993 see page 3, line 14 - line 29 ---	30,31
A	EP,A,0 171 730 (BAYER AG) 19 February 1986 see page 12, line 15 - line 17; claim 1; example 1 ---	30,31
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8914 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 89-102913 XP002004106 & JP,A,01 048 844 (MITSUBISHI GAS CHEM KK) , 23 February 1989 see abstract ---	30,31
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9404 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 94-031907 XP002004108 & JP,A,05 339 417 (ASAHI CHEM IND CO LTD) , 21 December 1993 see abstract ---	30,31
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8641 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 86-269604 XP002004109 & JP,A,61 197 653 (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) , 1 September 1986 see abstract -----	30,31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Ink: Application No
PCT/JP 95/02368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-3876298	08-04-75	NONE		
EP-A-640655	01-03-95	DE-A- 4328656 JP-A- 7082466	02-03-95 28-03-95	
EP-A-7460	06-02-80	CA-A- 1136307 JP-A- 55016081	23-11-82 04-02-80	
EP-A-374716	27-06-90	JP-A- 2138334 CA-A- 2005480 US-A- 5013818	28-05-90 15-06-90 07-05-91	
EP-A-374961	27-06-90	JP-A- 3146511 JP-A- 2169612 JP-B- 7096597 DE-D- 68923772 DE-T- 68923772 US-A- 5189110	21-06-91 29-06-90 18-10-95 14-09-95 25-04-96 23-02-93	
US-A-5206404	27-04-93	EP-A- 0573082 JP-A- 6009661 JP-B- 7039429	08-12-93 18-01-94 01-05-95	
EP-A-550204	07-07-93	CA-A- 2082694 JP-A- 5262933 US-A- 5461096	01-07-93 12-10-93 24-10-95	
US-A-4332714	01-06-82	AU-B- 516059 AU-B- 3179677 CA-A- 1098634 DE-A- 2756458 FR-A- 2375298 GB-A- 1559058 JP-A- 53079946 NL-A- 7714226	14-05-81 28-06-79 31-03-81 22-06-78 21-07-78 16-01-80 14-07-78 23-06-78	
EP-A-595121	04-05-94	DE-A- 4235977 JP-A- 6192351	28-04-94 12-07-94	
EP-A-611798	24-08-94	FI-A- 940464	07-02-94	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int: Application No
PCT/JP 95/02368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-611798		US-A- 5455292 CN-A- 1082074 WO-A- 9403535 JP-A- 7053876 JP-A- 6100760	03-10-95 16-02-94 17-02-94 28-02-95 12-04-94
EP-A-567064	27-10-93	JP-A- 5295195 US-A- 5374573	09-11-93 20-12-94
EP-A-171730	19-02-86	DE-A- 3430286 JP-A- 61057639 US-A- 4668720	27-02-86 24-03-86 26-05-87

フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 L	71/12	C 0 8 L	71/12
C 0 9 K	21/12	C 0 9 K	21/12
//(C 0 8 L	25/00		
	83:04)		
(C 0 8 L	51/04		
	83:04)		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.